

## 明 細 書

## 分散液組成物および記録材料

## 5 技術分野

本発明は、無色または淡色の染料前駆体及び (a)ウレアウレタン化合物を含有する感熱発色剤塗工液の調製に用いられる、ウレアウレタン化合物を含有する分散液組成物に関する。

## 10 背景技術

従来、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた化学的発色システムは数多く知られている。その中で、通常無色又は淡色の染料前駆体と該染料前駆体と接触して発色する顕色剤との2成分発色系からなる発色システムは古くから知られており、代表的なものとしては、圧力エネルギーを用いた感圧記録材料や、熱エネルギーを用いた感熱記録材料、光エネルギーを用いた感光記録材料等が挙げられる。

近年、ファクシミリ、プリンター、レコーダー、などの各種情報機器において、熱エネルギーによって記録を行う感熱記録方式が多く採用されるようになった。これらの感熱記録材料は、白色度が高い、外観、感触が普通紙に近い、発色感度等の記録適性が良い等、多くの優れた特性を備えており、また感熱記録は、装置が小型、メンテナンスフリー、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測用記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券等の自動券売機など広範囲の分野に用途を拡大してきた。中でも発色剤として、無色又は淡色の電子供与性染料前駆体(特にロイコ染料)とフェノール性化合物のような酸性顕色剤を用いるものは、該電子供与性化合物である染料前駆体の反応性が高く、電子受容性化合物である顕色剤と接触することにより、瞬間的に濃度の高い発色画像が得られる。しかし、その反面、得られた記録部分の発色画像は耐薬品性が劣ることから、プラスチックシートや消しゴムに含まれる可塑剤あるいは食品や化粧品に含まれる薬品に接触して、記録が消失しやすく、また、耐光性が劣ることから、比較的短期間の日光暴露で記録が退色し、さらには消失するなど、記録の保存安定性に劣るといふ欠点を有していた。

これらの要求に応えるために、ウレアウレタン化合物系顕色剤(以下顕色剤 UU と記述)が提案された(例えば特許文献1)。この顕色剤 UU は、優れた画像保存性を有する一方で、感度的に不十分であるため、高感度が要求される用途では、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下 BPA と記述)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(以下 BPS と記述)、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン(以下 D-8 と記述)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下 2, 4'-BPS と記述)等の高感度汎用顕色剤を併用する必要があった。

しかし、無色または淡色の染料前駆体および顕色剤 UU を含有する感熱記録材料用塗工液は、経時的な着色による白色度低下(液被り)、及びその塗工液を塗布することにより作製した感熱記録紙の白色部分の着色(地肌被り)、及び感熱記録紙を高湿度条件下で保存した場合生ずる感熱紙の白色部分の着色(耐湿地肌被り)が顕著であり、D-8等の高感度汎用顕色剤と併用すると、液被り、耐湿地肌被りがさらに顕著になるという問題があった。

【特許文献1】 国際公開番号WO00/14058(EP1116713A1)

## 45 発明の開示

本発明は、無色または淡色の染料前駆体および顕色剤 UU を含有する感熱記録材料用塗工液の経時的白色度低下(液被り)及び該塗工液を塗布することにより作製された

感熱記録紙の白色部分の着色(地肌被り)、感熱記録紙を高湿度条件下で保存した場合に生ずる感熱紙の白色部分の着色(耐湿 地肌被り)が改良可能であり、かつ印字感度にも優れた、感熱記録材料用の顕色剤 UU 含有分散液組成物を提供することを目的とする。

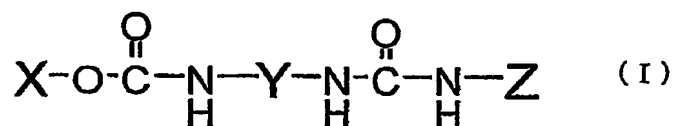
5

本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、(a)成分であるウレアウレタン化合物および(b)成分である着色抑制剤(例えばケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、アセト酢酸誘導体等)を含有する分散液組成物について、該分散液組成物を構成する成分分散液の1種類以上に加熱処理を施すことにより、または、顕色剤 UU の分散剤としてセルロース誘導体と特定の陰イオン性界面活性剤を用いて分散し、得られた顕色剤 UU 分散液を加熱処理することにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

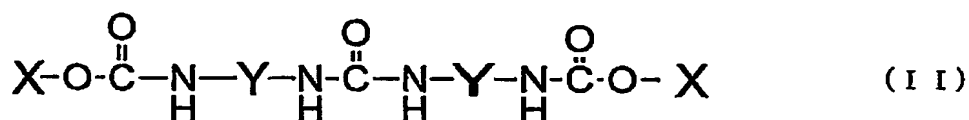
10

- 15 即ち、本発明は、(a)成分として、同一分子内にウレア基とウレタン基をそれぞれ一個以上有する一種類以上の化合物を液状媒体に分散した組成物において、(a)成分が加熱処理を施されたものである組成物を提供する。
- また、本発明は、前記(a)成分のウレアウレタン化合物が下記式(I)～(VI)のいずれかで示されるもののうちの1種以上である組成物を提供する。

20

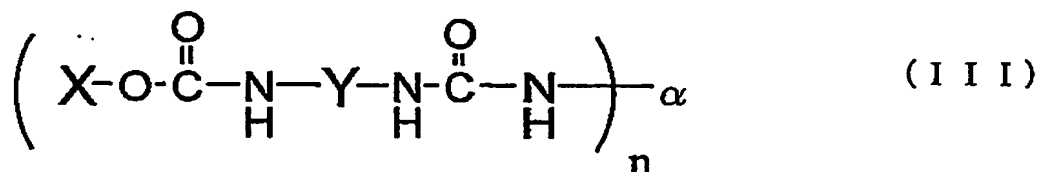


(ここで、X、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

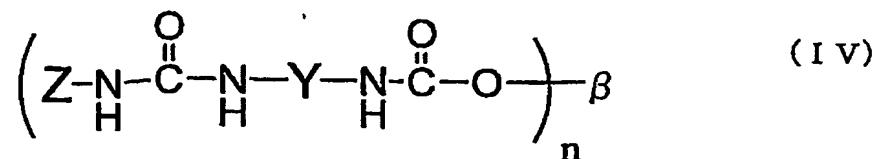


25

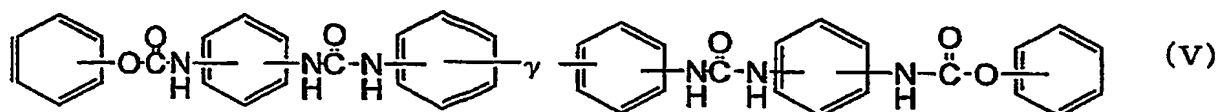
(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)



- 30 (ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 $\alpha$ は2価以上の価数を有する残基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)



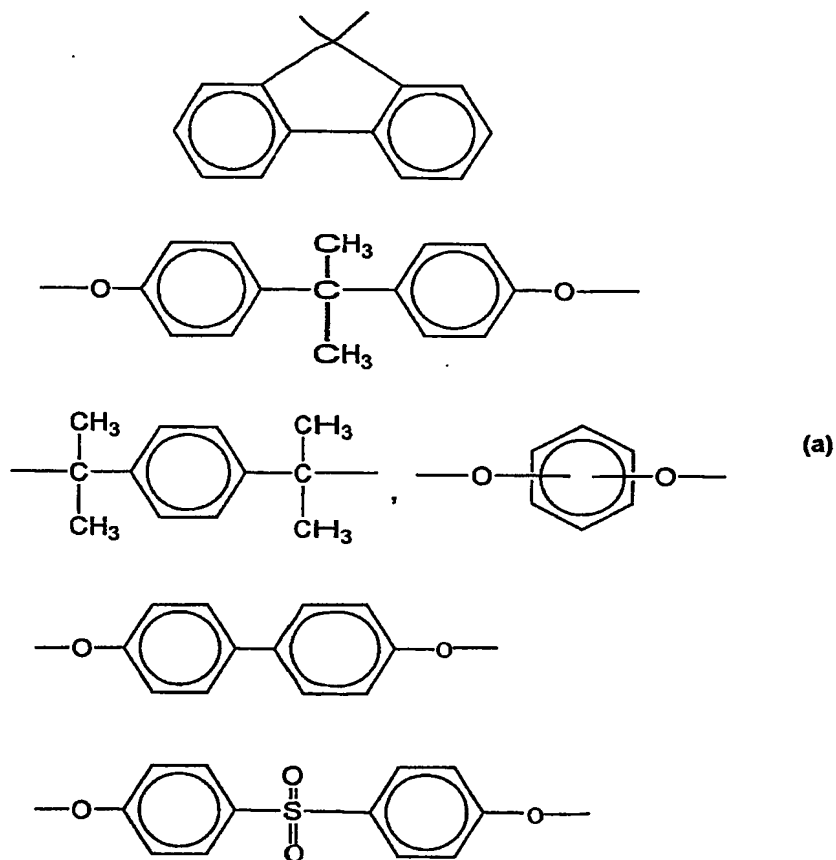
(ここにZ、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 $\beta$ は2価以上の価数を有する残基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

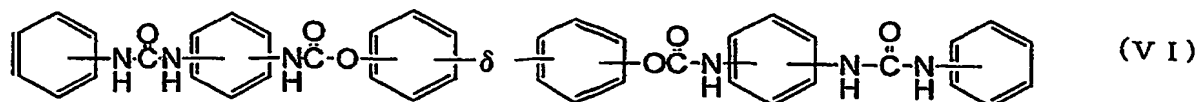


5

(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\gamma$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、下記式(a)のいずれか、又は存在しない場合(即ち、直接結合)を示す。 $n$ は1または2である。)

10





(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。

- 5  $\delta$  は  $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{H}(\text{COOR}_1)-)$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$  のいずれか又は直接結合を示す。  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は炭素原子数1乃至20のアルキル基を表し、 $n$  は1または2である。)

また、本発明は、前記組成物において、前記 (a) 成分のウレアウレタン化合物を液状媒体に分散し、 $40^\circ\text{C}$  以上で加熱して得られる分散液を含有する組成物を提供する。

- 10 また、本発明は、前記 (a) 成分のウレアウレタン化合物および、(b) 着色抑制剤成分としてケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、アセト酢酸誘導体から選ばれる1種類以上の化合物を液状媒体に分散した分散液を含有する感熱発色システム調製用組成物を提供する。

- 15 また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 着色抑制剤成分を含有する組成物において、すくなくとも前記 (a)、(b) 成分のいずれか一方が、加熱処理を施して得られる組成物を提供する。

- また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 着色抑制剤成分を含有する組成物において、(a) 成分のウレアウレタン化合物が、上記式 (I) ~ (VI) のいずれかで示されるもののうちの1種以上である組成物を提供する。

- また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 着色抑制剤成分を含有する組成物において、前記 (b) 成分がケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、アセト酢酸アニライド、アセト酢酸 *m*-キシリダイド、アセト酢酸 *o*-トリルイダイドから選ばれる1種以上である組成物を提供する。

- 30 また、本発明は、前記組成物において、さらに (c) 酸性顕色剤成分として、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体又はその金属塩化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩化合物、*N*, *N*-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体から選ばれる1種以上の化合物を含有する組成物を提供する。

- また、本発明は、前記 (c) 成分のフェノール誘導体が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルから選ばれる1種以上組成物を提供する。

- また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 成分および、必要に応じて (c) 成分を含む組成物において、前記 (a) 成分を液状媒体に分散し、 $40^\circ\text{C}$  以上で加熱して得られる分散液を含有する組成物を提供する。

- また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 成分および、必要に応じて (c) 成分を含む組成物において、前記 (b) 成分を液状媒体に分散し、 $40^\circ\text{C}$  以上で加熱して得られる分散液を含有する組成物を提供する。

- 45 また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 成分および、必要に応じて (c) 成分を

含む組成物において、前記 (a) 成分を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液、および (b) 成分を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液を含有する組成物を提供する。

また、本発明は、前記 (a) 成分と (b) 成分および、必要に応じて (c) 成分を含む組成物において、前記 (b) 成分 (着色抑制剤) の量が (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) 100質量部に対し1質量部以上50質量部未満である組成物を提供する。

また、本発明は、前記組成物において、前記 (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および/または (b) 成分 (着色抑制剤) を分散する際、非イオン性または陰イオン性の水溶性高分子化合物、陰イオン性または非イオン性または両性界面活性剤から選ばれる1種類以上の分散剤を用いて分散させる組成物を提供する。

また、本発明は、前記組成物において、前記 (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および/または (b) 成分 (着色抑制剤) を分散する際、ポリビニルアルコール誘導体とセルロース誘導体から選ばれる非イオン性または陰イオン性の水溶性高分子化合物及び、陰イオン性界面活性剤から選ばれる1種類以上の分散剤を用いて分散された組成物を提供する。

また、本発明は、前記組成物において、前記 (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および/または (b) 成分 (着色抑制剤) を分散する際、ポリビニルアルコール誘導体として、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体として、ヒドロキシプロピルメチルセルロース及び、陰イオン性界面活性剤として、 $\beta$ ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の金属塩とポリカルボン酸誘導体型界面活性剤から選ばれる1種類以上の分散剤を用いて分散された組成物を提供する。

また、本発明は、前記の組成物を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料を提供する。

また、本発明は、前記の組成物を含有する発色層を支持体上に設けた感熱記録材料を提供する。

本願の分散液組成物による塗工液の着色抑制メカニズムについては、明確になっていないが、分散液に加熱処理を施すことにより、(a) 成分 (ウレアウレタン化合物) の反応活性の高い微粒子の失活や、分散粒子表面への分散剤の吸着促進による発色反応抑制、(b) 成分 (着色抑制剤) による発色反応阻害が起こっているのではないかと考えている。また、従来、感度良好な場合、塗工液の液かぶり、感熱紙の地肌被りが起こりやすいことが知られている。しかし、本願の分散液組成物が、高い印字感度を維持しつつ、液かぶり、地肌被りをできる理由として、(b) 成分 (着色抑制剤) は、(a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および (c) 成分 (酸性顕色剤) を含有する分散液組成物の、主として (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) に起因する液被りや耐湿地肌被りの発色反応を抑制するが、一度熱により顕色剤 UU の粒子が溶融すると、(b) 成分 (着色抑制剤) は、染料と顕色剤 UU との発色反応を阻害しないためではないかと考えている。こうした機能を付与できる分散剤としては、セルロース誘導体、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、陰イオン界面活性剤のなかでは、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の金属塩、ポリカルボン酸誘導体型の界面活性剤が好ましい。

本発明は、より好ましくは、(a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および (b) 成分 (着色抑制剤) を含有する分散液組成物を用いて調製した感熱記録材料用塗工液において、分散液組成物の構成成分である (a) 成分 (ウレアウレタン化合物) および (b) 成分 (着色抑制剤) の分散液の1種類以上に加熱処理を施すことにより、または、顕色剤 UU の分散剤としてセルロース誘導体と特定の陰イオン性界面活性剤を用いて分散し、得られた顕色剤 UU 分散液を加熱処理することにより、塗工液の経時的白色度低下 (液被り) が抑制され、かつ該塗工液を塗布することにより作製された感熱記録材料の高湿度条件下での地肌被り (耐湿地肌被り) が大幅に改善され、かつ高い印字感度を発現できる効果を有する。

また、(a) 成分 (ウレアウレタン化合物) の分散液と (c) 成分 (酸性顕色剤) である高感

度の汎用顔色剤(例えばフェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体又はその金属塩化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩、N, N-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体から選ばれる1種以上の化合物)成分の分散液を併用した分散液組成物を用いて調製した塗工液でさらに顕著となる塗工液の経時的白色度低下(液被り)と感熱記録材料の地肌被り(耐湿地肌被り)も大幅に改善され、かつ高い印字感度を発現できる効果を有する。上記のように、(a)成分の分散剤を適切に選択することにより目的とする白色度低下の抑制効果を得ることができるが、(a)成分と(b)成分を併用することにより、さらに高温での塗工液の経時的白色度低下を抑制できる。

## 10 発明を実施する為の最良の形態

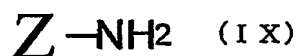
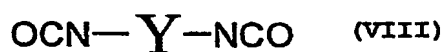
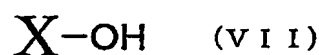
以下、本発明の好ましい実施形態について、詳細に説明する。

本発明に係わる(a)成分(ウレアウレタン化合物)は、分子中にウレア基(—NHCONH—基)とウレタン基(—NHCOO—基)がそれぞれ少なくとも1個以上存在する化合物を言う。

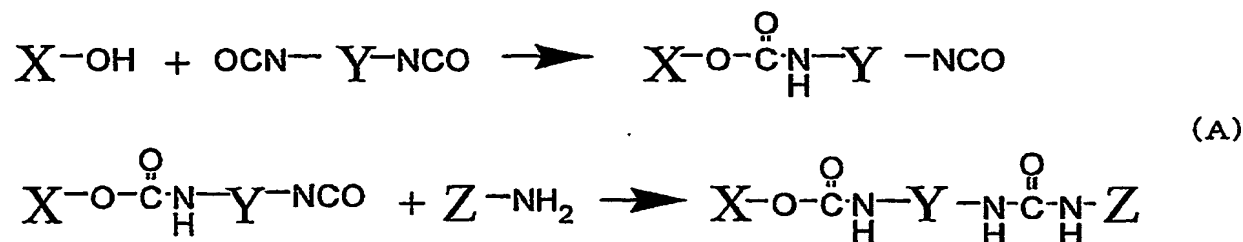
本発明に係わるウレアウレタン化合物は、分子中にウレア基とウレタン基が存在すればどのような化合物でもよいが、好ましくは式(I)～(VI)のいずれかで示されるウレアウレタン化合物である。より好ましくは芳香族化合物又は複素環化合物である。更に好ましくは分子中にウレア基とウレタン基の他にスルホン基(—SO<sub>2</sub>—基)またはアニリド基(—NHCO—基)がウレア基に直接結合せずに存在することが望ましい。これらウレアウレタン化合物の詳細は例えば国際公開番号WO00/14058に記載があり、そこに記載された方法に従って合成することができる。

本発明に係わる式(I)～(VI)で示される(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えば以下に示す合成例に従って得られる化合物である。

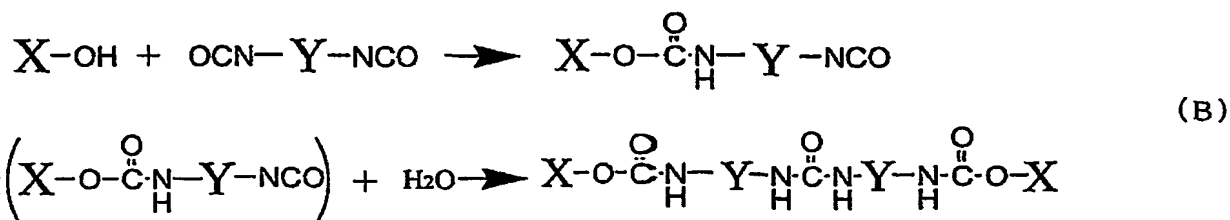
式(I)で表される(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えば下記一般式(VII)のOH基含有化合物と下記一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び下記一般式(IX)のアミン化合物を、例えば下記反応式(A)にしたがって反応させることにより得ることができる。



(ここにX、Y、Z は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

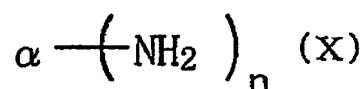


式(II)で表される(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えば上記一般式(VII)のOH基含有化合物と上記一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び水を、例えば下記反応式(B)にしたがって反応させることにより得ることができる。



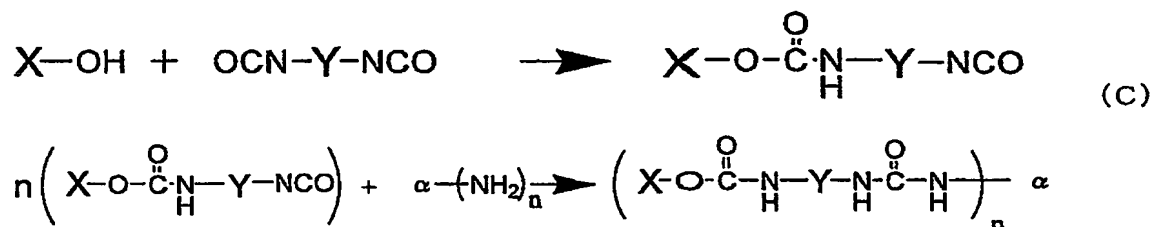
5

式(III)の(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えば上記一般式(VII)のOH基含有化合物と上記一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び下記一般式(X)のアミン化合物を、例えば下記反応式(C)にしたがって反応させることにより得ることができる。

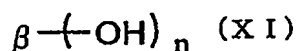


10

(ここに $\alpha$ は2価以上の価数を有する残基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。)

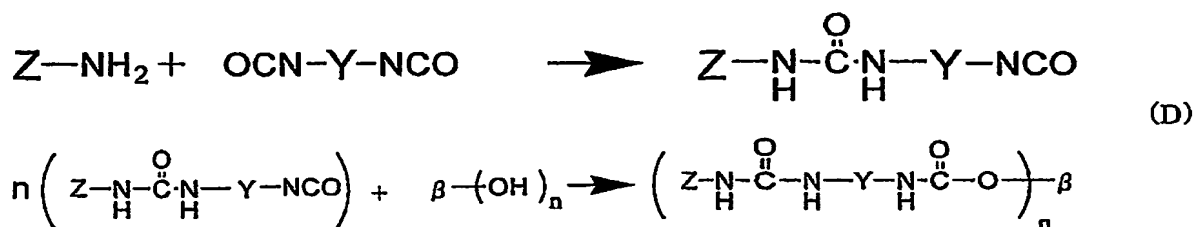


15 式(IV)の(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えば上記一般式(IX)のアミン化合物と上記一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び下記一般式(XI)のOH基含有化合物を、例えば下記反応式(D)にしたがって反応させることにより得ることができる。



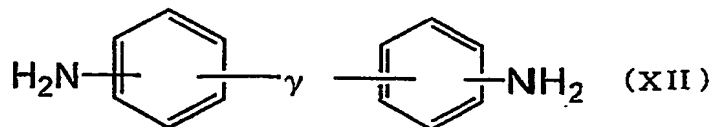
20

(ここに $\beta$ は2価以上の価数を有する残基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。)

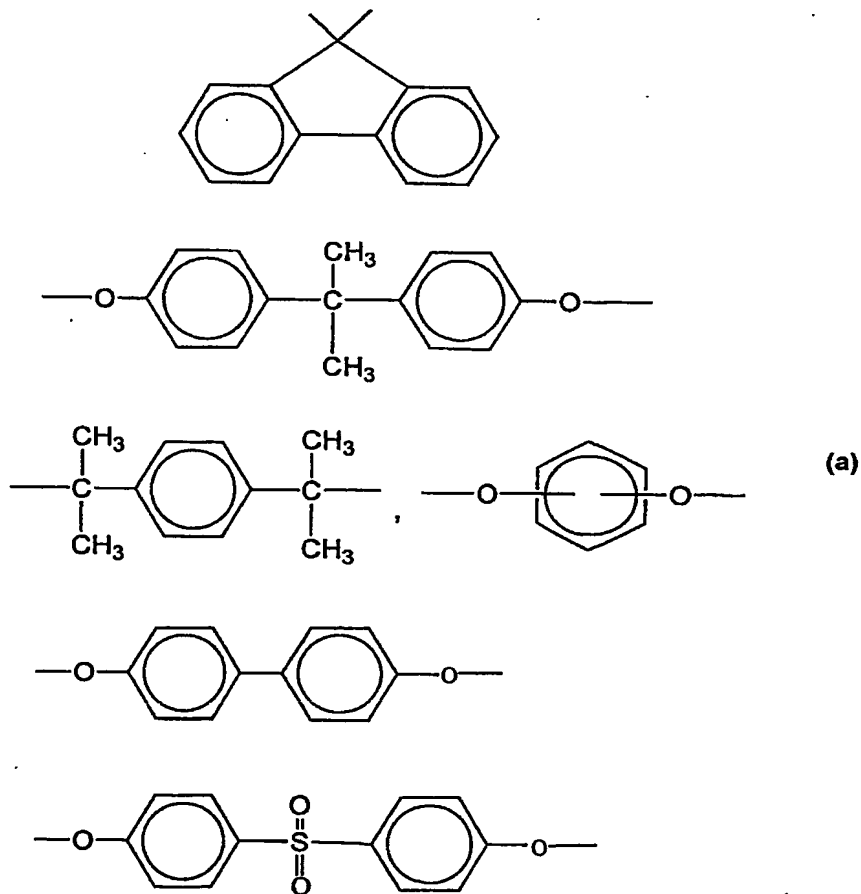


式(V)の(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えばモノフェノール化合物とジイソシアナートフェニル化合物及び下記一般式(XII)のジアミン化合物を、例えば下記反応式(E)にしたがって反応させることにより得ることができる。

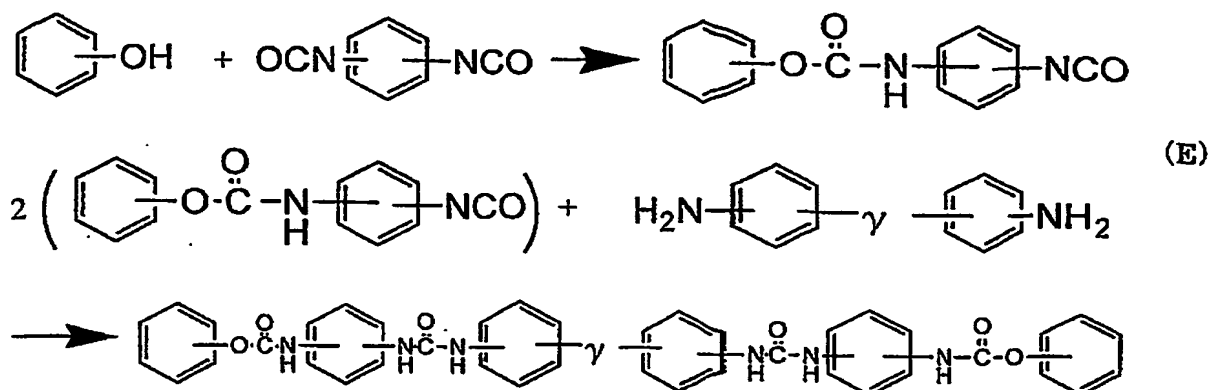
5



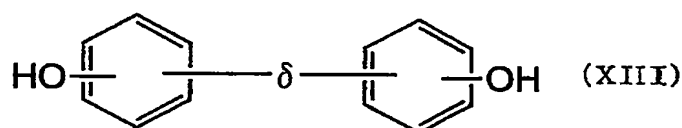
10 (ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\gamma$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、下記式(a)のいずれか、又は直接結合を示す。 $n$ は1または2である。)



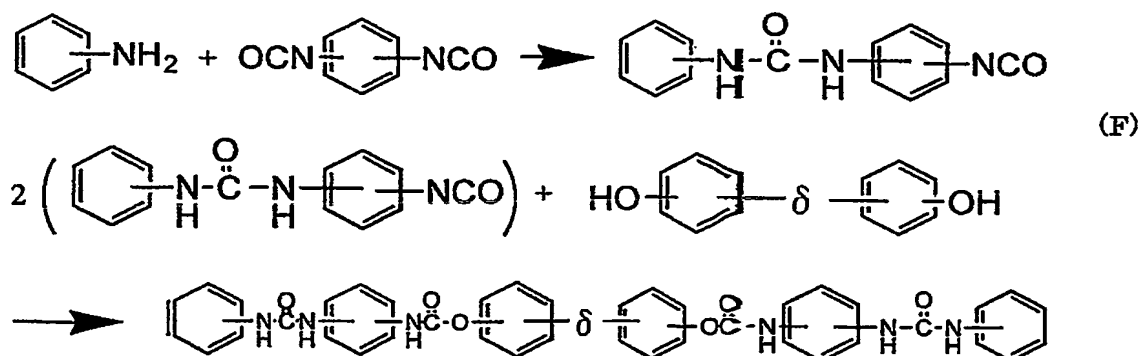




式(VI)の(a)成分のウレアウレタン化合物は、例えばアニリン誘導体とジイソシアナートフェニル化合物及び下記一般式(XIII)のジヒドロキシ化合物を、例えば下記反応式(F)にしたがって反応させることにより得ることができる。



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\delta$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は直接結合を示す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素原子数1乃至20のアルキル基を表し、 $n$ は1または2である。)



これらの式(I)～(VI)で表される(a)成分のウレアウレタン化合物のうち、好ましいものは式(II)乃至式(IV)の化合物であり、特に好ましいものは式(V)の化合物である。

本発明に係わる(a)成分のウレアウレタン化合物は、通常、常温固体の無色または淡色の化合物であり、分子量は5000以下であることが好ましく、さらには2000以下であることが好ましい。また感熱記録材料においては融点を持ったウレアウレタン化合物の方が好ましく、融点は好ましくは40℃から500℃、特に好ましくは60℃から300℃の範囲にあることが望ましい。本発明においては、上記ウレアウレタン化合物の1種類以上、必要に応じて2

種類以上を併用することもできる。

(a)成分のウレアウレタン化合物の分散液を含む組成物の調製法は特に制限されるものではないが、例えば以下の方法で行う。

- (a)成分のウレアウレタン化合物を、分散能を有する水溶性高分子および／または陰イオン界面活性剤と共に水溶液中に予め予備分散しておき、この予備分散液を必要に応じてペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で適切な粒子径になるまで粉碎することにより (a)成分(ウレアウレタン化合物)の分散液を調製し、これをそのまま分散液組成物に用いることができる。
- 10 本発明に係わる、(b)成分の着色抑制剤は、ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物等の無機化合物とヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物等の紫外線吸収剤、画像保存剤、褪色抑制剤、光安定剤やアセト酢酸誘導体等の有機化合物のことを指している。前記無機化合物をさらに具体的に言うと、例えば、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ケイ酸、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等である。また塩の金属種が複数でもよく、例えばケイ酸アルミニウムカリウム、ケイ酸アルミニウムカルシウム、ケイ酸カルシウムナトリウム、ケイ酸マグネシウムカルシウム等でもよい。またケイ酸塩のケイ素の一部をアルミニウムで置き換えたアルミノケイ酸塩、ケイ酸塩の一部をエステル化したケイ酸エステル化合物、リン酸塩の一部をエステル化したリン酸エステル化合物等も含まれる。

- なかでも好ましくは、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウムである。さらに好ましくは、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムである。

- 前記有機化合物をさらに具体的に言うと、例えば、1, 1, 3-トリス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、*p*-オクチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、テトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ドデカン酸ビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジド]、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、アセト酢酸誘導体としては、アセト酢酸アニライド、アセト酢酸 $\alpha$ -トリイダイド、アセト酢酸 $p$ -トリイダイド、アセト酢酸 $m$ -キシリダイド、アセト酢酸 $o$ -アニシダイド、アセト酢酸 $o$ -クロロアニシダイド等が挙げられる。

- なかでも好ましくは、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、アセト酢酸アニライド、アセト酢酸 $m$ -キシリダイド、アセト酢酸 $\alpha$ -トリイダイドである。

(b)成分の着色抑制剤の分散液を含む組成物の調製法は特に制限されるものではないが、例えば(a)成分のウレアウレタン化合物と同様な方法で行うことができる。(b)成分の着色抑制剤を、分散能を有する水溶性高分子および／または陰イオン界面活性剤と共に

に水溶液中に予め予備分散しておき、この予備分散液を必要に応じてペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で適切な粒子径になるまで粉碎することにより(b)成分(着色抑制剤)の分散液を調製し、これをそのまま分散液組成物に用いることができる。(b)成分(着色抑制剤)は、(b)成分(着色抑制剤)の予備分散液と(a)成分(ウレアウレタン化合物)を含む予備分散液を混合した後、粉碎(以下共粉碎と称す)を行っても良い。

(b)成分の着色抑制剤の分散液の粒子径としては、 $100\mu\text{m}$ 以下にすることが着色抑制の効果が高いため好ましい。さらに好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以下である。更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

(b)成分の着色抑制剤の使用量としては、塗工液の白色度低下改良効果、および/または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果の点から、(a)成分のウレアウレタン化合物100質量部に対して1質量部以上から50質量部未満使用することが好ましく、更に好ましくは1質量部以上20質量部以下であり、50質量部以上使用しても、塗工液のさらなる白色度低下抑制効果が小さく、感熱記録紙の耐湿地肌被り性改良効果のさらなる改善効果はほとんど認められず、感度低下が認められるようになる。

(b)成分(着色抑制剤)は単独で使用しても、二種以上を併用してもよい。

本発明に係わる、(c)成分の酸性顕色剤は一般に使用される電子受容性の物質であるが、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体あるいはその金属塩化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩化合物、N, N-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体等が好ましい。特に好ましいものはフェノール誘導体であり、具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BP(A)、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン(AP-5)、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(BPS)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン(2,4'-BPS)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン(D-8)、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(TGS(A)、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(2-メチル-3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ペンチル、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリルなどを挙げることができる。サリチル酸誘導体としては、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸イソペンチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ベンジル、4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクタンノイルオキシサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタンノイルオキシカルボニルアミノサリチル酸、サリチルアミド、サリチルアニリド等が挙げられる。またスルホニルウレア誘導体の例としては4, 4-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4-ビス(o-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルエーテル、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素等のアリールスルホニルアミノウレイド基を一個以上含有する化合物が挙げられる。

中でも好ましいのは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BP(A))、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(BPS)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(2, 4'-BPS)、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン(D-8)、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(TGS(A))、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン(AP-5)、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルから選ばれる化合物である。

無色または淡色の染料前駆体に対し、上記の酸性顕色剤は5~500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~300質量%である。酸性顕色剤が5質量%以上で染料前駆体の発色が良く、発色濃度も高い。また、酸性顕色剤500質量%以下で、酸性顕色剤が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

(c)成分の酸性顕色剤を含む分散液組成物の調製法は特に制限されるものではないが、例えば(a)成分(ウレアウレタン化合物)の分散液組成物と同様の方法で調製することができる。

すなわち、(c)成分(酸性顕色剤)を、分散能を有する水溶性高分子および/または陰イオン界面活性剤と共に水溶液中に予め予備分散しておき、この予備分散液を必要に応じてペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で適切な粒子径になるまで粉碎することにより(c)成分(酸性顕色剤)の分散液を調製し、これをそのまま分散液組成物に用いることができる。

(a)成分のウレアウレタン化合物と(b)成分の着色抑制剤について、それぞれ単分散液または混合分散液組成物の加熱処理について以下に記載する。

(a)成分(ウレアウレタン化合物)分散液の加熱処理の方法は特に制限はないが、例えば、(a)成分のウレアウレタン化合物を含む分散液組成物を容器に入れ、攪拌羽等で攪拌しながら加温して行う方法やウレアウレタン化合物を含む組成物をペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で粉碎する過程で加温する方法、常温粉碎後、引き続いて容器内温度を昇温してから攪拌する方法などがある。

(a)成分であるウレアウレタン化合物分散液の加熱処理の条件としては、40℃以上90℃以下の適切な温度で3時間以上施すことが好ましい。さらに好ましくは、50℃以上から80℃以下で3時間以上であり、さらに好ましくは、55℃以上から75℃以下で4時間以上である。加熱処理温度が高いほど、短時間で目的とする効果が得られる。40℃以下、加熱処理時間が3時間以下では塗工液にした際の経時的白色度低下の改良効果が小さい。また90℃より高温では組成物の安定性が損なわれる虞があり、更には感熱記録材料にした際の印字感度にも悪影響を及ぼす可能性がある。

(b)成分(着色抑制剤)分散液の加熱処理の方法は特に制限はないが、例えば、(b)成分の着色抑制剤を含む分散液組成物を容器に入れ、攪拌羽等で攪拌しながら加温して行う方法や(b)成分の着色抑制剤を含む組成物をペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で粉碎する過程で加温する方法、常温粉碎後、引き続いて容器内温度を昇温してから攪拌する方法などがある。

(b)成分である着色抑制剤分散液の加熱処理の条件としては、40℃以上90℃以下の適切な温度で3時間以上施すことが好ましい。さらに好ましくは、50℃以上から80℃以下で3時間以上であり、さらに好ましくは、55℃以上から75℃以下で4時間以上である。加熱処理温度が高いほど、短時間で目的とする効果が得られる。加熱処理温度が40℃以下、加熱処理時間が3時間以下では塗工液にした際の経時的白色度低下の改良効果が小さい。また、90℃より高温では組成物の安定性が損なわれる虞があり、更には感熱記録材料にした際の印字感度にも悪影響を及ぼす可能性がある。

(a)成分のウレアウレタン化合物の分散液と(b)成分の着色抑制剤の分散液の両成分に加熱処理を行う場合、加熱処理は(a)成分(ウレアウレタン化合物)分散液と(b)成分

(着色抑制剤)分散液を各々個別に加熱処理を行ってもよいが、(a)成分と(b)成分の分散液を混合して調製した分散液組成物を加熱処理(以下共熱処理と称す)するか、または(a)成分(ウレアウレタン化合物)と(b)成分(着色抑制剤)を混合して共粉碎して調製した分散液組成物について共熱処理を行ってもよい。(a)成分(ウレアウレタン化合物)と

5 (b)成分(着色抑制剤)を共存させた分散液組成物に共熱処理を施すことにより、該分散液組成物を用いて調製した塗工液の経時的白色度低下の改良効果および/または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果が更に大きくなる。

(a)成分(ウレアウレタン化合物)と(b)成分(着色抑制剤)を共存させた分散液組成物に共熱処理を行う場合の条件も同様に40℃以上から90℃以下の間の適切な温度で3時間以上施す事が好ましい。さらに好ましくは、50℃以上から80℃以下で3時間以上であり、さらに好ましくは、55℃以上から75℃以下で4時間以上である。加熱処理温度が高いほど、短時間で目的とする効果が得られる。加熱処理温度が40℃以下、加熱処理時間が3時間以下では塗工液にした際の経時的白色度低下の改良効果が小さい。また、90℃より高温では組成物の安定性が損なわれる虞があり、更には感熱記録材料にした際の印字

10 感度にも悪影響を及ぼす可能性がある。

(a)成分のウレアウレタン化合物、(b)成分の着色抑制剤に、さらに(c)成分の酸性顔色剤を含む本発明の分散液組成物は、前記(a)成分、(b)成分、(c)成分を、それぞれ個別に粉碎して分散液を調製し、必要に応じて加熱処理を施してから各分散液を混合してもよいし、また前記(a)成分及び(b)成分を混合して共粉碎した分散液組成物を共熱

20 処理した後に、前記(c)成分を1種類以上含む分散液組成物を混合してもよい。

(a)成分のウレアウレタン化合物、(b)成分の着色抑制剤、(c)成分の酸性顔色剤を分散する際の分散剤の具体例を以下に記載する。

分散剤として用いられる水溶性高分子の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール(以下PV(A)、スルホン酸変性PVA、カルボン酸変性PVA、ポリアクリルアミド、ポリメタ

25 クリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体等の合成高分子、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CM(C)の)のようなセルロース系の高分子等が挙げられる。

分散剤として用いられる界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。

30 分散剤として用いられる界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。

35 分散剤として用いられる界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。

40 分散剤として用いられる界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。

45 分散剤として用いられる界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。

なかでもウレアウレタン化合物および/または着色抑制剤を分散する際の分散剤としては、液被り及び地肌被りを抑制という観点から、スルホン酸変性PVA、ヒドロキシプロピルメ

チルセルロース(例えばメトロース(Metolose)60SH03(信越化学製)等)、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩(例えば、デモールT(花王製)等)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、デモールEP(花王製)等)が好ましい。

- これらの分散剤は単独で用いても2種以上併用してよく、必要に応じ、さらに具体例に
- 5 記載した分散剤以外の常用の水溶性高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、例えばアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アミノオキサイドなどと併用してもよい。

- 本発明の組成物を含有する塗工液を、塗布などの方法で何らかの支持体上に発色層を形成せしめることにより、記録材料とすることができるが、記録材料の製作にあたって、必要に応じ、公知の任意の添加剤が有効に用いられる。以下にこれらについて記載する。
- 10 発色層に用いられる無色または淡色の染料前駆体の一例であるロイコ染料は、既に感圧記録材料や感熱記録材料に用いられる公知の化合物であり、特に限定されるものではないが、例えば下記のもの挙げられる。

(1)トリアリールメタン系化合物

- 15 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-
- 20 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等。

(2)ジフェニルメタン系化合物

- 25 4, 4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

(3)キサントン系化合物

- ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロ
- 30
- 35
- 40

(4)チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

(5)スピロ系化合物

- 3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等である。
- 45

また、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルア

ミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジブチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジブチルアミノフタリド)、3,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチニル]-4,5,6,7,7-テトラクロロフタリド等の近赤外に吸収領域を持つ化合物等である。

無色又は淡色の染料前駆体100質量部に対しウレアウレタン化合物は5~500質量部使用することが好ましく、さらに好ましくは20~300質量部である。ウレアウレタン化合物は、5質量部で染料前駆体を発色させるには十分であり、発色濃度も高い。また、ウレアウレタン化合物は、500質量部以下で過剰のウレアウレタンの化合物が残りにくく、経済的にも好ましい。

無色または淡色の染料前駆体の分散液は、加熱処理を行っても行わなくても構わないが、加熱処理を行うことにより塗工液の白色度低下改良効果、および/または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果が改善される。

記録材料の発色感度を向上させる為に、組成物に熱可融性物質を含有させることができる。熱可融性物質は60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を有するものが好ましい。例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、β-ナフチルベンジルエーテル、N-ステアリルウレア、N,N'-ジステアリルウレア、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール(p-メチルベンジル)エーテル、1,4-ジメトキシナフタレン、1-メトキシ-4-ベンジルオキシナフタレン、N-ステアロイルウレア、p-ベンジルピフェニル、1,2-ジ(m-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジメチルテレフタレート、メタターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸(Pクロロベンジル)エステル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1,2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1,5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ペンチル、1,6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル等が挙げられる。さらに、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルジサルファイド、ジフェニルアミン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、1-(N-フェニルアミノ)ナフタレン、ベンジル、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン等を用いても良い。

前記熱可融性物質は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用してもよく、十分な熱応答性を得るためには、無色または淡色の染料前駆体に対して10~500質量%用いることが好ましく、さらに、20~300質量%用いることがより好ましい。

本発明の組成物に、さらにイソシアナート化合物を加えることにより保存性が向上する。本発明の組成物に添加できるイソシアナート化合物としては、常温固体の無色または淡色の芳香族イソシアナート化合物または複素環イソシアナート化合物であり、例えば国際公開番号WO00/14058に記載されたイソシアナート化合物の1種以上を添加できる。これらのイソシアナートは、必要に応じて、フェノール類、ラクタム類、オキシム類等との付加化合物である、いわゆるブロックイソシアナートのかたちで用いてもよく、ジイソシアナートの2

量体、例えば1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアナートの2量体、および3量体であるイソシアヌレートのかたちで用いてもよく、また、各種のポリオール等でアダクト化したポリイソシアナートとして用いることも可能である。また2, 4-トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の水アダクトイソシアナート、フェノールアダクトイソシアナート、アミンアダクトイソシアナート等、特願平8-225445号明細書、特願平8-250623号明細書記載のイソシアナート化合物及びイソシアナートアダクト体化合物でもよい。

5 無色または淡色の染料前駆体にたいしイソシアナート化合物は5~500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200質量%である。イソシアナート化合物が5質量%以上で保存性の向上効果が十分であり、発色濃度も高い。また、イソシアナート化合物が10 500質量%以下で、過剰のイソシアナート化合物が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

また、本発明の組成物にイミノ化合物を加えることにより一層保存性が向上する。

本発明の組成物に添加できるイミノ化合物とは、少なくとも1個のイミノ基を有する常温固形の無色または淡色の化合物で、目的に応じて2種以上のイミノ化合物を併用することも15 可能である。これらの具体例として、例えば国際公開番号WO00/14058に記載されたものが挙げられる。

これらの中でも特に、イミノイソインドリン誘導体が好ましく、さらに、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オン、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラプロモイソインドリンが好ましい。

20 無色または淡色の染料前駆体にたいしイミノ化合物は5~500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200質量%である。イミノ化合物が5質量%以上で保存性の向上効果が発揮される。また、イミノ化合物が500質量%以下で、過剰のイミノ化合物が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

さらに本発明の組成物にアミノ化合物を加えることにより地肌及び印字の保存性が向上25 する。添加することができるアミノ化合物としては、少なくとも1個の1級あるいは2級あるいは3級のアミノ基を有する無色または淡色の物質であり、例えば国際公開番号WO00/14058に記載されているような、アニリン誘導体、複素環系化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

アミノ化合物は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用しても良く、耐可塑剤性における印字保存性を向上させるためには無色または淡色の染料前駆体に対して1~50030 質量%であることが好ましい。アミノ化合物の含有量が、ウレアウレタン化合物に対して1質量%以上で印字保存性の向上が得られる。また、500質量%以下で使用すれば、性能の向上は十分でコスト的にも有利である。

更に、地肌かぶりや熱応答性等の向上のために、N-ステアリル-N'-(2-ヒドロキシ35 フェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(3-ヒドロキシフェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレア、p-ステアロイルアミノフェノール、o-ステアロイルアミノフェノール、p-ラウロイルアミノフェノール、p-ブチルアミノフェノール、m-アセチルアミノフェノール、o-アセチルアミノフェノール、p-アセチルアミノフェノール、o-ブチルアミノカルボニルフェノール、o-ステアリルアミノカルボニルフェノール、p-ステアリルアミノカル40 ボニルフェノール、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-エチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-フェニル-4-45 -ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-テトラ(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラ(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-t



ert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン等のフェノール化合物を添加することも可能である。

5 本発明の組成物は、感熱記録材料、感圧記録材料など種々の記録材料として使用することができるが、特に感熱記録材料として好適である。

10 記録材料が感熱記録材料である場合は、支持体上に加熱発色する感熱記録層を設ける必要がある。具体的には、上記の(a)成分のウレアウレタン化合物、(b)成分の着色抑制剤、(c)成分の酸性顔色剤及びロイコ染料のごとき無色又は淡色の染料前駆体、熱可融性物質等を含む分散体組成物と感熱記録層の形成に必要なその他の成分を分散液として調製し、混合して塗工液を調製し、さらに該塗工液を支持体上に塗工し感熱記録層を形成する。各分散液は、サンドグラインダー等の分散機を使用して、これまでに挙げた種々の化合物から選ばれる1種または複数種を水溶性高分子、界面活性剤などの分散剤とともに水に分散かつ微粉碎することにより得られる。ここにおいて、(a)成分(ウレアウレタン化合物)および/または(b)成分(着色抑制剤)および/または(c)成分(酸性顔色剤)は本願発明で特定する分散液組成物として用いる必要がある。分散液中の分散質の粒子径については特に限定されるものではないが、必要に応じて各分散体の粒子径は、0.1~10  $\mu\text{m}$ にすることが好ましい。さらに好ましくは0.1~2  $\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

感熱記録層中のその他成分としては、以下のものが挙げられる。

20 顔料としては、例えばケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等を含むこともできる。顔料として一部の成分は本願の着色抑制剤と重複しているが、通常顔料は顔色剤100質量部に対して、50質量部から400質量部用いているにも関わらず、全く着色を抑制する機能は発現していない。しかし、驚くべきことに本願の着色抑制剤は、ウレアウレタン化合物および/または着色抑制剤に加熱処理を施すことにより着色抑制効果を発現する。また着色抑制剤は、顔色剤100質量部に対して、1部以上50部未満であれば充分である。

30 またヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、画像保存剤、退色抑制剤さらに界面活性剤、蛍光染料等も必要に応じて含むことができる。

35 感熱記録層の形成に用いることができるバインダーとしては、例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性バインダー、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体などのラテックス系水不溶性バインダー等が挙げられる。

45 感熱記録層の支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、金属箔、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。感熱記録層は単一の層で構成されていても複数で構成されていてもよい。例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。また、この感熱記録層上に、1層又は複数の層からなる保護層を設けてもよいし、支持体と感熱記録層の間に、1層又は複数の層からなる中間層を設けてもよい。この感熱記録層は、各発色成分あるいはその他の成分を微粉碎して得られる各々の水性分

散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布、乾燥することにより得ることができる。塗布量は塗布液が乾燥した状態で1から15g/m<sup>2</sup> が好ましい。

記録材料が感圧記録材料である場合は、例えば、米国特許第2505470号公報、同2712507号公報、同2730456号公報、同2730457号公報、同3418250号公報等に開示されているような形態をとることができる。すなわち、染料前駆体を単独、または、混合して、アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ジアリールエタン、塩素化パラフィン等の合成油、また、植物油、動物油、鉱物油等の単独または混合物からなる溶媒に溶解し、これをバインダー中に分散するか、またはマイクロカプセル中に含有させた分散液を支持体上にバインダー等と共に塗布することにより得る上用紙と、(a)成分のウレアウレタン化合物を含む本発明の分散液組成物(およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤等)を含有する塗工液を塗布した下用紙の塗布面どうしを重ね合わせた感圧記録紙や、さらに片面に(a)成分のウレアウレタン化合物を含む本発明の分散液組成物を含有する塗工液を塗布し、もう一面に染料前駆体を塗布した中用紙を、上記の上用紙と下用紙の間に挟んだ感圧記録紙、または、支持体の同一面に上記(a)成分(ウレアウレタン化合物)を含む本発明の分散液組成物および(およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤)の分散液組成物と上記染料前駆体を含む分散液組成物を混合した塗工液を塗布するか、あるいは多層に塗布したセルフタイプ、または、染料前駆体、(a)成分(ウレアウレタン化合物)を含む本発明の分散液組成物、(およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤等)の何れをもマイクロカプセル化して混合塗布したセルフタイプ等種々の形態が可能である。

本発明の分散液組成物を感圧記録材料として使用する場合、(c)成分の酸性顕色剤を加えることによっても、画像濃度が向上し鮮明な発色の感圧記録材料が得られるようになる。(c)成分(酸性顕色剤)としては、具体的に例示した以外のものでも良く具体的には、電子受容性の物質が用いられるが、その例としては、酸性白土、活性白土、アタパルジャイト、ベンナイト、ゼオライト、コロイダルシリカ、ケイ酸マグネシウム、タルク、ケイ酸アルミニウム等の無機化合物、あるいはフェノール、クレゾール、プチルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、クロロフェノール、サリチル酸等、またはこれから誘導されるアルデヒド縮合ノボラック樹脂およびそれらの金属塩化合物、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-*t*-オクチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3, 5-ジ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-フェニル-5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)サリチル酸等のサリチル酸誘導体及びこれらの金属塩化合物等があげられる。感圧記録材料として使用する場合の酸性顕色剤として一部の無機化合物は本願の着色抑制剤と重複しているが、従来これらの化合物は染料前駆体を発色させる顕色剤として用いられており着色を抑制する機能は全く発現していなかった。しかし本願の着色抑制剤は、驚くべきことに、ウレアウレタン化合物の分散液および／または着色抑制剤の分散液に加熱処理を施すことにより、染料前駆体を発色させる顕色機能とは全く反対の着色を抑制する機能を発現する。

さらに本発明に係わる記録材料においては、ヒンダードフェノール化合物に代表される紫外線吸収剤、画像保存剤、退色防止剤、光安定剤等を記録層に含んでもよい。例えば、1, 1, 3-トリス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、*p*-オクチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアク

リレート、テトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボエート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

## 5 実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により、さらに具体的に説明する。

各物性の評価は以下の方法で行った。なお、説明中、部及び％は特に断らない限り、それぞれ質量部及び質量％を表す。

### 10 <印字感度>

大倉電機製印字試験機で、サーマルヘッドは京セラ製KJT-256-8MGF1を用いて印可電圧24Vパルス幅1.5msecでの発色濃度をマクベス光学濃度計RD918で測定した。

### <耐湿地肌被り性>

- 15 感熱記録紙を作成し、該感熱記録紙を耐湿試験(40℃、相対湿度90%雰囲気下に24時間放置)を行った。耐湿試験前後の未印字部(地肌)の白色度(W)を測定し、その変化量( $\Delta W$ )から耐湿地肌性の改良効果を評価した。白色度はタッチパネル式カラーコンピューターSM-T(スガ試験機(Suga Test Instruments Co., Ltd)製)で測定した。評価は白色度の変化量の小さいものを効果が高いとした。評価基準は、各表の脚注に記載した。

20

白色度の測定: 機器: タッチパネル式 SM カラーコンピューターSM-T(スガ試験機)

光源: D65 光、10° 視野、12V 50W ハロゲンランプ

測定条件: 反射光を測定(8° 拡散受光、正反射光を除く)

JIS Z8722 条件dに準拠

25

測定孔:  $\phi 30\text{mm}$

### <分散液組成物の白色度>

無色又は淡色の染料前駆体を5%、顔色剤を10%、着色抑制剤を1%含有する分散液を調製し着色評価試料とした。この試料を用い、着色現象加速のために40℃条件下で3h放置し加速試験を行った。加速試験前後の試料の白色度(W)を測定し、その変化量( $\Delta W$ )から着色抑制剤の性能を評価した。白色度はタッチパネル式カラーコンピューターSM-T(スガ試験機(Suga Test Instruments Co., Ltd)製)で測定した。評価は白色度の変化量の小さいものを効果が高いとした。評価基準は、各表の脚注に記載した。

30

### <粒度分布の測定>

分散液組成物の粒子径( $D_{50}$ )は、SALD-7000 LASER DIFFRACTION PARTICLE SIZE ANALYZER(島津製作所製)で測定した。

35

### <ウレアウレタン化合物の合成>

2, 4-トルエンジイソシアナート105.6g、フェノール68.4gに溶媒として酢酸エチル112.4gを加えた。これに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン9.41gずつ8回に分割して添加しながら1時間攪拌した。反応液は白色スラリー状になった。次に、反応混合物に361.8gの酢酸エチルを添加して希釈した。希釈した反応混合物を30℃から60℃まで10℃/hで昇温しながら0.375%のトリエチルアミンの酢酸エチル溶液18.1gを30分かけて添加した。60℃に到達後は、60℃でさらに15時間反応を継続した。この反応混合物を60℃から30℃まで冷却し、2, 4-トルエンジイソシアナート15.8gを添加して、30℃で1時間攪拌し、反応を終了させた。次に減圧条件下で酢酸エチルを除去し、窒素雰囲気下65℃、約130torrで8時間減圧乾燥を行なうことにより、265gの白色結晶のウレアウレタン化合物(以下UUと記述)が得られた。

45

### <分散液調製例1: 染料分散液調製>

染料前駆体染料の3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下 ODB2

と記述) 52. 5g、5. 38%のゴーセラン(Gohseran)L3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液97. 5g及びガラスビーズ( $\phi$  0. 710mm~0. 990mm)をメスシリンダーで150ml量りとり、サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co.,Ltd)社製)の400mlベッセル容器に入れ、回転数2000rpm条件下で3時間粉碎・分散した。ガラスビーズを  
5 濾別した後、得られた分散液を、200mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が40℃になるように維持し、スリーワンモーターを用いて250rpm、24時間攪拌することによりODB2を加熱処理した。これにより得られた35%ODB2分散液(不揮発分含有率38. 5%;内訳 ODB2含有率35%、分散剤L3266含有率3. 5%)の平均粒径は0. 49 $\mu$ mであった。

10 <分散液調製例2:UU分散液調製>

サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co.,Ltd)社製)の400mlのベッセル容器に、20%ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液30gを注ぎ、蒸留水60gを追加して希釈した。これに顔色剤UU60g及びガラスビーズ( $\phi$  0. 710mm~0. 990mm)をメスシリンダーで150ml量りとり入れ、回転数2000rpmで3時間粉碎・分散  
15 した。ガラスビーズを濾別し、40%UU分散液(不揮発分含有率44%;内訳 UU含有率40%、分散剤L3266含有率4%)を得た。この40%UU分散液の平均粒径の測定結果は表1にまとめて示した。

<分散液調製例3~8:UU以外の顔色剤分散液調製>

サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co.,Ltd)社製)の400mlのベッセル容器に、20%ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液30gを注ぎ、蒸留水60gを追加して希釈した。これに顔色剤UU60gの替わりに、D-8(分散液調製例3)、BPA(分散液調製例4)、BPS(分散液調製例5)、2, 4'-BPS(分散液調製例6)、TGSA(分散液調製例7)、POB(分散液調製例8)を用い、ガラスビーズ( $\phi$  0. 710mm~0. 990mm)をメスシリンダーで150mlとともに量りとり入れ、回転数2000rpmで3時間粉  
20 碎・分散した。ガラスビーズを濾別し、回収した40%顔色剤分散液(不揮発分含有率44%;内訳 顔色剤含有率40%、分散剤L3266含有率4%)の平均粒径の測定結果は表1にまとめて示した。

<分散液調製例9-1、9-2:ケイ酸マグネシウム分散液調製>

ケイ酸マグネシウム(トミタ AD-600、富田製薬製)2g、2. 5%のゴーセラン(Gohseran)L3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液8g、及びアルミナビーズ( $\phi$  3mm)60gを50mlポリ容器に量りとり、ペイントシェイカー(浅田鉄工製)で1時間粉碎することにより、分散液調製例9-1の20%ケイ酸マグネシウム分散液(平均粒径1. 5 $\mu$ m、不揮発分含有率22%;内訳 ケイ酸マグネシウム含有率20%、分散剤L3266含有率2%)を得た。  
30

また、ペイントシェイカーでの粉碎時間を12hにすることにより、分散液調製例9-2の20%ケイ酸マグネシウム分散液(平均粒径0. 4 $\mu$ m、不揮発分含有率22%;内訳 ケイ酸マグネシウム含有率20%、分散剤L3266含有率2%)を得た。  
35

<分散液調製例10-1、10-2:UUとケイ酸マグネシウム共熱処理分散液調製>

1000mlフラスコを用意し、分散液調製例2で調製した40%UU分散液600gに対して、分散液調製例9-1で調製した20%ケイ酸マグネシウム分散液を120g(UU固形分量/ケイ酸マグネシウム固形分量=100/10)混合した。この混合分散液を、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が60℃になるように維持し、スリーワンモーターで500rpm、48時間攪拌することにより共熱処理を行い、分散液調製例10-1のUUとケイ酸マグネシウム共熱  
40 処理分散液を得た。

また、分散液調製例9-2で調製した20%ケイ酸マグネシウム分散液120g(UU固形分量/ケイ酸マグネシウム固形分量=100/10)に置き換えて、24h共熱処理を行なうことにより、分散液調製例10-2のUUとケイ酸マグネシウム共熱処理分散液を得た。  
45

<分散液調製例11-1、11-2:増感剤分散液調製>

5 サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co.,Ltd)社製)の400mlのベッセル容器に、20%ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液30gを注ぎ、蒸留水60gを追加して希釈した。これに増感剤ジフェニルスルホン(以下 DP と記述)60g及びガラスビーズ(φ0. 710mm~0. 990mm)をメスシリンダーで150ml量りとして入れ、回転数2000rpmで3時間粉碎・分散した。ガラスビーズをろ別し、分散液調製例11-1の40%DP分散液(平均粒径0. 60μm、不揮発分含有率44%;内訳 DP含有率40%、分散剤L3266含有率4%)を得た。

また、増感剤 DP を増感剤ベンジルオキシナフタレン(以下BONと記述)に置き換えて同様に粉碎することにより分散液調製例11-2の40%BON分散液(平均粒径0. 59μm、不揮発分含有率44%;内訳 BON含有率40%、分散剤L3266含有率4%)を得た。

＜分散液調製例12:炭酸カルシウム分散液調製＞

炭酸カルシウム10g(カルライトKT、白石カルシウム工業製)を水30gと混合してマグネチックスターラーで攪拌分散して、25%炭酸カルシウム分散液を得た。

＜分散液調製例13:UUとケイ酸マグネシウム共粉碎・共熱処理分散液調製＞

15 サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co.,Ltd)社製)の400mlのベッセル容器に、20%ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液27. 5gを注ぎ、蒸留水67. 5gを追加して希釈した。これに顔色剤UU50g、ケイ酸マグネシウム(トミタAD-600、富田製薬製)5g及びガラスビーズ(φ0. 710mm~0. 990mm)をメスシリンダーで150ml量りとして入れ、回転数2000rpmで3時間粉碎・分散した。ガラスビーズを濾別し、33. 3%UU分散液(不揮発分含有率40. 3%;内訳 UU含有率33. 3%、ケイ酸マグネシウム含有率3. 3%、分散剤L3266含有率3. 7%)を得た。このUU分散液の平均粒径の測定結果は表1にまとめて示した。

200mlフラスコを用意し、このUU-ケイ酸マグネシウム共粉碎分散液120gを、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が60℃になるように維持し、スリーワンモーターで300rpm、425 8時間攪拌することにより共熱処理を行った。

【表 1】

	顔色剤	平均粒径 [μm]
分散液調製例 2	UU	0. 3 4
分散液調製例 3	D-8	0. 4 3
分散液調製例 4	BPA	0. 8 4
分散液調製例 5	BPS	0. 4 3
分散液調製例 6	2,4'-BPS	0. 7 0
分散液調製例 7	TGSA	0. 4 1
分散液調製例 8	POB	0. 4 2
分散液調製例 13	UU・ケイ酸マグネシウム共粉碎	0. 4 2

### 30 [実施例1]

染料前駆体染料3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下ODB2と記述)の35%分散液は、分散液調製例1の方法で調製した。

40%UU熱処理分散液は、分散液調製例2の方法で調製後、200mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が60℃になるように維持し、スリーワンモーターで25035 rpmで24時間攪拌することにより得た。

増感剤ジフェニルスルホン(以下DPと記述)の分散液は、分散液調製例11-1の方法でDPを分散することにより40%DP分散液を得た。

25%炭酸カルシウム分散液は、分散液調製例12の方法により得た。

感熱紙の耐湿地肌被り性の評価は、以下のような手順で行った。

これらの分散液を、UUが30部（すべて乾体基準。以下同様）、ODB2が15部、DPが30部、炭酸カルシウムが20部、さらにステアリン酸亜鉛（中京油脂製ハイドリン（Hidorin）Z-7-30）が10部、さらにポリビニルアルコール（クラレ製ポパールPVA110、15%水溶液）が10部の割合になるように調整し攪拌混合して塗工液を得た。

この塗工液を50g/m<sup>2</sup>の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、0.40g/m<sup>2</sup>であった。

こうして作製した感熱紙を40℃、相対湿度90%雰囲気下に24時間放置し、その前後の地肌白色度を測定することにより感熱紙の耐湿地肌の被り性を評価した。結果は表2に示した。

また、分散液組成物の白色度については以下のような手順で評価した。

加熱処理したUUが10%、加熱処理したODB2が5%となるように調整し評価試料を得た。この評価試料を着色加速試験（40℃条件下で3h放置）して、その前後の白色度を測定した。結果は表2に示した。耐湿地肌被り性は△、分散液組成物白色度△という評価結果であり、改善効果が認められた。

#### [実施例2]

実施例1において、分散液調製例2によるUUの粉碎・分散時に20%のゴーセラン（Gohseran）L3266水溶液30gの代わりに20%のメトロース（Metolose）（Metolose）60SH03（ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製）水溶液12gと20%のデモール（Demol）T（β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製）水溶液12gを用い、追加水を66gとしたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。耐湿地肌被り性は△、分散液組成物白色度△という評価結果であり、改善効果が認められた。

#### [実施例3]

実施例1にUU30部に対して着色抑制剤として分散液調製例9-2で調製した20%ケイ酸マグネシウム分散液を、ケイ酸マグネシウムで3部添加したこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。なお、着色抑制剤の20%ケイ酸マグネシウム分散液は、UU分散液の加熱処理後に添加した。耐湿地肌被り性は○、分散液組成物白色度○という評価結果であり、ケイ酸マグネシウム分散液を添加したことによりさらなる改善効果が認められた。

#### [実施例4]

実施例3において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸2,2'-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチル）ナトリウム（旭電化製アデカアークルズ（ADK Arkls）F-85）を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

#### [実施例5]

実施例3において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン（チタン工業製KA15）を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

#### [実施例6]

実施例3において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム（白石カルシウム工業製カルライトKT）を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例7]

実施例3において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例8]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行なわないこと、及びケイ酸マグネシウム分散液を加熱処理したこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

- 10    なお、着色抑制剤のケイ酸マグネシウム分散液の加熱処理は以下の方法で行った。

分散液調製例9-2で得られた分散液を50mlポリ容器に分取し、ウォーターバスを用いてポリ容器内温が60℃になるように維持し、マグネチックスターラーで24時間攪拌することにより着色抑制剤分散液を加熱処理した。

## [実施例9]

- 15    実施例8において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチル)ナトリウム(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arklis)F-85)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例10]

- 20    実施例8において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン(チタン工業製KA15)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例11]

- 25    実施例8において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム(白石カルシウム工業製カルライトKT)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例12]

- 30    実施例8において、分散液調製例9-2で用いたケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例13]

- 35    実施例3において、分散液調製例10-2で調製したUUとケイ酸マグネシウム混合分散液を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。耐湿地肌被り性は○、分散液組成物白色度○という評価結果であるが、実施例3においてケイ酸マグネシウム分散液を添加した場合よりも、さらなる改善効果が認められた。

- 40    [実施例14]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

- 45    [実施例15]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸マグネシウム(神島化学工業製金星)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。

結果は表2に示した。

[実施例16]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例17]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに水酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例18]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに酸化アルミニウム(STREM CHEMICALS 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例19]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりにケイ酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例20]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム(白石カルシウム工業製カルライトKT)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例21]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例22]

実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン(チタン工業製KA15)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例23]

実施例13において、分散液調製例10-2のUUの粉碎・分散時に20%のゴーセラ( Gohseran)L3266水溶液30gの代わりに20%のメトロース(Metolose)60SH03水溶液12gと20%のデモールT水溶液12gを用い、追加水を66gとしたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例24]

実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチル)ナトリウム(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)F-85)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

[実施例25]



実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム(白石カルシウム工業製カルライトKT)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例26]

- 5 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例27]

- 10 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン(チタン工業製KA15)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例28]

- 15 実施例13において、分散液調製例10-2で調製したケイ酸マグネシウムの代わりに二酸化ケイ素(和光純薬工業製)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例29]

- 20 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに二酸化ケイ素(和光純薬工業製)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例30]

- 25 実施例13においてUU及びケイ酸マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例31]

- 30 実施例14においてUU及び酸化マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例32]

- 35 実施例15においてUU及び炭酸マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例33]

- 40 実施例16においてUU及びリン酸マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例34]

- 45 実施例17においてUU及び水酸化マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例35]

- 45 実施例18においてUU及び酸化アルミニウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。  
[実施例36]

実施例19においてUU及びケイ酸カルシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例37]

実施例20においてUU及び炭酸カルシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## 5 [実施例38]

実施例21においてUU及び硫酸カルシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例39]

- 10 実施例22においてUU及び酸化チタン分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例40]

- 15 実施例28においてUU及び二酸化ケイ素分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [実施例41]

- 20 実施例29においてUU及びシリカ分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## [比較例1]

実施例1においてUU分散液の加熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## 25 [比較例2]

実施例2においてUU分散液の加熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表2に示した。

## 30 【表2】

	(a) 成分の分散液		(b) 成分の分散液			耐湿地肌被り性	分散液組成物白色度
	分散剤	熱処理	名称	分散剤	熱処理	評価 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>
実施例1	L3266	60℃×24h	—	—	—	△	△
実施例2	60SH03/T <sup>4)</sup>	60℃×24h	—	—	—	△	△
実施例3	L3266	60℃×24h	ケイ酸マグネシウム	L3266	なし	○	○
実施例4	L3266	60℃×24h	F-85	L3266	なし	△	△
実施例5	L3266	60℃×24h	酸化チタン	L3266	なし	△	△
実施例6	L3266	60℃×24h	炭酸カルシウム	L3266	なし	△	△
実施例7	L3266	60℃×24h	硫酸カルシウム	L3266	なし	△	△
実施例8	L3266	なし	ケイ酸マグネシウム	L3266	60℃×24h	△	△
実施例9	L3266	なし	F-85	L3266	60℃×24h	△	△

実施例 10	L3266	なし	酸化チタン	L3266	60℃× 24h	△	△
実施例 11	L3266	なし	炭酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	△	△
実施例 12	L3266	なし	硫酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	△	△
実施例 13	L3266	60℃×24h	ケイ酸マグネシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 14	L3266	60℃×24h	酸化マグネシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 15	L3266	60℃×24h	炭酸マグネシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 16	L3266	60℃×24h	リン酸マグネシウム	L3266	60℃× 24h	△	○
実施例 17	L3266	60℃×24h	水酸化マグネシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 18	L3266	60℃×24h	酸化アルミニウム	L3266	60℃× 24h	△	○
実施例 19	L3266	60℃×24h	ケイ酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 20	L3266	60℃×24h	炭酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 21	L3266	60℃×24h	硫酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	△	○
実施例 22	L3266	60℃×24h	酸化チタン	L3266	60℃× 24h	△	○
実施例 23	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	ケイ酸マグネシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 24	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	F-85	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 25	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	炭酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 26	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	硫酸カルシウム	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 27	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	酸化チタン	L3266	60℃× 24h	○	○
実施例 28	L3266	60℃×24h	二酸化ケイ素	L3266	60℃× 24h	△	△
実施例 29	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	二酸化ケイ素	L3266	60℃× 24h	△	△
実施例 30	L3266	なし	ケイ酸マグネシウム	L3266	なし	×	×
実施例 31	L3266	なし	酸化マグネシウム	L3266	なし	×	×
実施例 32	L3266	なし	炭酸マグネシウム	L3266	なし	×	×
実施例 33	L3266	なし	リン酸マグネシウム	L3266	なし	×	×
実施例 34	L3266	なし	水酸化マグネシウム	L3266	なし	×	×

実施例 35	L3266	なし	酸化アルミニウム	L3266	なし	×	×
実施例 36	L3266	なし	ケイ酸カルシウム	L3266	なし	×	×
実施例 37	L3266	なし	炭酸カルシウム	L3266	なし	×	×
実施例 38	L3266	なし	硫酸カルシウム	L3266	なし	×	×
実施例 39	L3266	なし	酸化チタン	L3266	なし	×	×
実施例 40	L3266	なし	二酸化ケイ素	L3266	なし	×	×
実施例 41	60SH03 /T <sup>4)</sup>	なし	ケイ酸マグネシウム	L3266	なし	×	×
比較例 1	L3266 s)	なし	—	—	—	××	××
比較例 2	60SH03 /T <sup>4)</sup>	なし	—	—	—	××	××

## 評価法と評価基準

1) 感熱記録紙の耐湿試験 (40℃×90%RH雰囲気下に24時間放置) 前後の未印

5 字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良

効果を評価した。

○: 耐湿被り性改良効果著しくあり (ΔWが3以下)

△: 耐湿被り性改良効果若あり (ΔWが3より大10以下)

×: 耐湿被り性改良効果若干あり (ΔWが10より大15以下)

10 ××: 耐湿被り性改良効果なし (ΔWが15より大)

2) 加速試験前後の分散液の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から着色抑制剤

の性能を評価した。

○: 白色度低下抑制効果著しくあり (ΔWが5以下)

15 △: 白色度低下抑制効果あり (ΔWが5より大10以下)

×: 白色度低下抑制効果若干あり (ΔWが10より大15以下)

××: 白色度低下抑制効果なし (ΔWが15より大)

3) L3266: ゴーセラン L3266 (スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)

20 4) 60SH03/T: メトロース 60SH03 (ヒドロキシルプロピルメチルセルロース,

信越化学工業製) とデモールT (β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリ

ウム塩, 花王製) を併用

## 25 [実施例42]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arklis)DH-37)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

## 30 [実施例43]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロ

キシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-43)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例44]

- 5 実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにトリス(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-48)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例45]

- 10 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-37)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例46]

- 15 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりに1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-43)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例47]

- 20 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにトリス(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-48)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例48]

- 25 実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸アニライド(三星化学製)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例49]

- 30 実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸m-キシリダイド(三星化学製)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例50]

- 35 実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸o-トルイダイド(三星化学製)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例51]

実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸アニライド(三星化学製)を用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

- 40 [実施例52]

実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸m-キシリダイド(三星化学製)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例53]

- 45 実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにアセト酢酸o-トルイダイド(三星化学製)を用いた事以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例54]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりに1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-37)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例55]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりに1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-43)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例56]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりにトリス(2, 6-ジメチル-4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(旭電化製アデカアークルズ(ADK Arkls)DH-48)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例57]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりにアセト酢酸アニライド(三星化学製)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例58]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりにアセト酢酸*m*-キシリダイド(三星化学製)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

[実施例59]

実施例3において、UU分散液の加熱処理を行わないこと、また、実施例3におけるケイ酸マグネシウム分散液のかわりにアセト酢酸*o*-トルイダイド(三星化学製)分散液を加熱処理を行わずに、UU/DH37=10/5(固形分比)となるように用いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。結果は表3に示した。

40 【表3】

	(a) 成分の分散液		(b) 成分の分散液			耐湿地肌被り性	分散液組成物の白色度
	分散剤	熱処理	名称	分散剤	熱処理	評価 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>
実施例 42	L3266	60℃×24h	DH-37	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 43	L3266	60℃×24h	DH-43	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 44	L3266	60℃×24h	DH-48	L3266	60℃×24h	△	△

実施例 45	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	DH-37	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 46	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	DH-43	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 47	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	DH-48	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 48	L3266	60℃×24h	アセト酢 酸 アニライト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 49	L3266	60℃×24h	アセト酢 酸 m-キシリ タ*イト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 50	L3266	60℃×24h	アセト酢 酸 o-トルイ タ*イト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 51	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	アセト酢 酸 アニライト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 52	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	アセト酢 酸 m-キシリ タ*イト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 53	60SH03 /T <sup>4)</sup>	60℃×24h	アセト酢 酸 o-トルイ タ*イト*	L3266	60℃×24h	△	△
実施例 54	L3266	なし	DH-37	L3266	なし	△	△
実施例 55	L3266	なし	DH-43	L3266	なし	△	△
実施例 56	L3266	なし	DH-48	L3266	なし	△	△
実施例 57	L3266	なし	アセト酢 酸 アニライト*	L3266	なし	△	△
実施例 58	L3266	なし	アセト酢 酸 m-キシリ タ*イト*	L3266	なし	△	△
実施例 59	L3266	なし	アセト酢 酸 o-トルイ タ*イト*	L3266	なし	△	△

## 評価法と評価基準

1) 感熱記録紙の耐湿試験 (40℃×90%RH雰囲気下に24時間放置) 前後の未印

5 字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良

効果を評価した。

○: 耐湿被り性改良効果著しくあり (ΔWが3以下)

△: 耐湿被り性改良効果若あり (ΔWが3より大10以下)

×: 耐湿被り性改良効果若干あり (ΔWが10より大15以下)

10 ××: 耐湿被り性改良効果なし (ΔWが15より大)

2) 加速試験前後の分散液の白色度(W)を測定し、その変化量( $\Delta W$ )から着色抑制剤

の性能を評価した。

○：白色度低下抑制効果著しくあり( $\Delta W$ が5以下)

5      △：白色度低下抑制効果あり( $\Delta W$ が5より大10以下)

×：白色度低下抑制効果若干あり( $\Delta W$ が10より大15以下)

××：白色度低下抑制効果なし( $\Delta W$ が15より大)

3) L3266：ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA、日本合成化学製)

4) 60SH03/T：メトロース60SH03(ヒドロキシルプロピルメチルセルロース、

10      信越化学工業製)とデモールT( $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリ

ウム塩、花王製)を併用

## 15 [実施例60]

分散液調製例1で調製したODB2を15部(すべて乾体基準。以下同様)、分散液調製例10-1で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを15部及びケイ酸マグネシウム1.5部、分散液調製例3で調製したD-8を15部、分散液調製例11-2で調製したBONを30部、分散液調製例12で調製した炭酸カルシウムを20部、さらにステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリン(Hidorin)Z-7-30)が10部、さらにポリビニルアルコール(クラレ製ポパールPVA110を15%水溶液に調整して使用した)を10部の割合になるように配合し、攪拌混合して塗工液を得た。

20      この塗工液を50g/m<sup>2</sup>の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、0.40g/m<sup>2</sup>であった。

25      感熱紙の耐湿地肌被り性の評価は、以下のような手順で行った。

作製した感熱紙を40℃、相対湿度90%雰囲気下に24時間放置し、その前後の地肌白色度を測定することにより感熱紙の耐湿地肌の被り性を評価した。結果は表4(表4-1と表4-2)に示した。

30      また、分散液組成物の白色度については以下のような手順で評価した。

分散液調製例1で調製した35%ODB2分散液に蒸留水を添加して10%ODB2分散液に希釈し、分散液調製例2で調製した40%UU分散液及び分散液調製例3で調製した40%D-8分散液のそれぞれに蒸留水を加え、それぞれ20%の分散液になるように希釈した。さらに、10%ODB2分散液5g、20%UU分散液2.5g、20%D-8分散液2.5gを混合することにより分散液組成物を調製し、評価試料とした。この評価試料を着色加速試験条件下(40℃条件下で3h放置)に保存して、その前後の白色度をタッチパネル式カラーコンピューターSM-T(スガ試験機製)で測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例61]

40      実施例60において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例4の40%BPA分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例4の40%BPA分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度

## 45 [実施例62]

実施例60において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例5の



40%BPS分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例5の40%BPS分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例63]

実施例60において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例6の40%2, 4'-BPS分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例6の40%2, 4'-BPS分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

15 [実施例64]

実施例60において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例7の40%TGSA分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例7の40%TGSA分散液に替えた以外は、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例65]

25 実施例60で用いた分散液調製例10-1の共熱処理温度を70℃、共熱処理時間を6hとして共熱処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

30 [実施例66]

分散液調製例10-1の調製時に用いた分散液調製例2の分散剤を、L3266の代わりに、20%メトロース(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製)水溶液12g、20%デモールT( $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製)水溶液12g、蒸留水66gを用いて分散した40%UU分散液(不揮発分含有率43.2%;内訳 UU含有率40%、分散剤60SH03含有率1.6%、分散剤デモール(Demol)T含有率1.6%)を用いて共熱処理分散液を調製した。この共熱処理分散液を実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例67]

45 分散液調製例10-1の調製時に用いた分散液調製例2の分散剤を、L3266の代わりに、20%メトロース(Metolose)60SH03水溶液12g、20%デモールEP(ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、花王製)水溶液12g、蒸留水66gを用いて分散した40%UU分散液(不揮発分含有率43.2%;内訳 UU含有率40%、分散剤60SH03含有率1.6%、分散剤デモール(Demol)T含有率1.6%)を用いて共熱処理分散液を調製した。この共熱処理分散液を実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿

地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例68]

- 5 実施例60において、分散液調製例10-1で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを9部及びケイ酸マグネシウム0.9部、分散液調製例3で調製したD-8を21部として、顕色剤のブレンド比を(a)成分/(c)成分=3/7(固形分比)とした以外は同一の方法で塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して
- 10 評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例69]

- 15 実施例60において、分散液調製例10-1で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを21部及びケイ酸マグネシウム2.1部、分散液調製例3で調製したD-8を9部として、顕色剤のブレンド比を(a)成分/(c)成分=7/3(固形分比)とした以外は同一の方法で塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

- 20 [実施例70]

- 25 実施例61において、分散液調製例10-1で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを9部及びケイ酸マグネシウム0.9部、分散液調製例4で調製したBPAを21部として、顕色剤のブレンド比を(a)成分/(c)成分=3/7(固形分比)とした以外は同一の方法で塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても実施例61と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例71]

- 30 分散液調製例1で調製したODB2を15部、分散液調製例10-1で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを30部及びケイ酸マグネシウム3部、分散液調製例8で調製したPOBを30部、分散液調製例12で調製した炭酸カルシウムを20部、さらにステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリン(Hidorin)Z-7-30)が10部、さらにポリビニルアルコール(クラレ製ポパールPVA110を15%水溶液に調製して使用した)を10部の割合になるように配合し、攪拌混合して塗工液を得た。

- 35 この塗工液を50g/m<sup>2</sup>の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、0.40g/m<sup>2</sup>であった。

感熱紙の耐湿地肌被り性の評価は、実施例60と同様の手順で行った。評価結果は表4に示した。

- 40 また、分散液組成物の作製および白色度測定は以下の手順で行った。

- 分散液調製例1で調製した35%ODB2分散液に蒸留水を添加して10%ODB2分散液に希釈し、分散液調製例2で調製した40%UU分散液及び分散液調製例8で調製した40%POB分散液のそれぞれに蒸留水を加え、それぞれ20%の分散液になるように希釈した。さらに、10%ODB2分散液3g、20%UU分散液3g、20%POB分散液3g、追加蒸留水1gを混合することにより分散液組成物を調製し、評価試料とした。この評価試料を着色加速試験条件下に保存して、その前後の白色度をタッチパネル式カラーコンピューターSMT(スガ試験機製)で測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例72]

- 分散液調製例10-1で用いた、分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチル)ナトリウム(旭電化製アデカークルズ(ADK Arkls)F-85)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は表4に示した。

## [実施例73]

- 分散液調製例10-1で用いた、分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりにトリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(旭電化製アデカークルズ(ADK Arkls)DH-48)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例74]

- 分散液調製例10-1で用いた、分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン(チタン工業製KA15)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## 20 [実施例75]

分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム(白石カルシウム工業製カルライトKT)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## 25 [実施例76]

- 分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例77]

- 分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例78]

- 分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸マグネシウム(神島化学工業製金星)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価及び分散液組成物の白色度の測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

## [実施例79]

- 45 分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価及び分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめ

て示した。

[実施例80]

分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに水酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液  
5 の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価及び分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例81]

分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりに酸化  
10 化アルミニウム(STREM CHEMICALS 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例82]

15 分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりにケイ酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

20 [実施例83]

分散液調製例10-1で用いた分散液調製例9-1のケイ酸マグネシウムの代わりにタルク  
マイクロエース P-4(日本タルク製)を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液の  
調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価及び分散液組成物の白色度測定を行っ  
た。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて  
25 示した。

[実施例84]

分散液調製例1で調製したODB2を15部(すべて乾体基準。以下同様)、分散液調製  
例13で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共熱処理分散液のUUを15部及びケイ酸マ  
グネシウム1.5部、分散液調製例3で調製したD-8を15部、分散液調製例11-2で調  
30 製したBONを30部、分散液調製例12で調製した炭酸カルシウムを20部、さらにステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリン(Hidorin)Z-7-30)が10部、さらにポリビニルアルコール(クラレ製ポパールPVA110を15%水溶液に調整して使用した)を10部の割合になるように配合し、攪拌混合して塗工液を得た。

感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度測定は、実施例60と  
35 同一の方法で行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例85]

実施例60の分散液調製例10-1の分散液調製時に、40%UU分散液600gに対して  
混合した20%ケイ酸マグネシウム分散液を60g( $\text{UU固形分量} / \text{ケイ酸マグネシウム固形}$   
40  $\text{分量} = 100 / 5$ )とした以外は、実施例60と同一方法で塗工液を調製し、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。分散液組成物の白色度測定についても、分散液調製例10-1の分散液調製時にUU固形分量/ケイ酸マグネシウム固形分量=100/5とした上記の共熱処理分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。印字感度は  
45 ○と良好であり、耐湿地肌被り性、分散液組成物の白色度は、ともに△であった。

[実施例86]

実施例60の分散液調製例10-1の分散液調製時に、40%UU分散液600gに対して  
混合した20%ケイ酸マグネシウム分散液を540g( $\text{UU固形分量} / \text{ケイ酸マグネシウム固}$

- 形分量＝100／45)とした以外は、実施例60と同一方法で塗工液を調製し、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。分散液組成物の白色度測定についても、分散液調製例10-1の分散液調製時にUU固形分量／ケイ酸マグネシウム固形分量＝100／45とした上記の共熱処理分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

印字感度は△であり、耐湿地肌被り性は△、分散液組成物の白色度は○であった。

[実施例87]

- 実施例60においてケイ酸マグネシウム分散液の熱処理の工程を除いたこと以外は同一の方法で分散液の調製を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件および評価結果は、表4にまとめて示した。

[実施例88]

- 実施例60において用いた、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例60と同一の方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

- 20 [実施例89]

- 実施例61において用いた、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例61と同一の方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例61と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例90]

- 実施例62において用いた、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例62と同一の方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例62と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例91]

- 実施例63において用いた、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例63と同一の方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例63と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例92]

- 45 実施例64において用いた、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例64と同一の方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、分散液調製例10-1を共熱処理しなかった以外は実施例64と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を

測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例93]

- 5 実施例66において、UUをメトロース(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製)とデモールT( $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製)の混合分散剤に分散したUU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合後、共熱処理せずに分散液を調製した以外は、実施例66と同一方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についてもUUをメトロース(Metolose)60SH03とデモールTの混合分散剤に分散したUU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合後、共熱処理せずに作製した分散液を用いた以外は、実施例66と同一方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

15 [実施例94]

- 実施例67において、UUをメトロース(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製)とデモールEP(ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、花王製)の混合分散剤に分散したUU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合後、共熱処理せずに分散液を調製した以外は、実施例67と同一方法で塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 20 また、分散液組成物の白色度についてもUUをメトロース(Metolose)60SH03とデモールEPの混合分散剤に分散したUU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合後、共熱処理せずに作製した分散液を用いた以外は、実施例67と同一方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

25 [実施例95]

実施例71において、UUとケイ酸マグネシウム(トミタAD600、富田製薬製)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例71と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 30 また、分散液組成物の白色度についても、UUとケイ酸マグネシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例71と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例96]

- 35 実施例74において、UUと酸化チタン(チタン工業製KA15)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例74と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 40 また、分散液組成物の白色度についても、UUと酸化チタンの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例74と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

[実施例97]

実施例75において、UUと炭酸カルシウム(白石カルシウム工業製カルライトKT)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例75と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 45 また、分散液組成物の白色度についても、UUと炭酸カルシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例75と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例98]

実施例76において、UUと硫酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例76と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 5     また、分散液組成物の白色度についても、UUと硫酸カルシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例76と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例99]

- 10    実施例77において、UUと酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例77と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 15    また、分散液組成物の白色度についても、UUと酸化マグネシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例77と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例100]

- 20    実施例78において、UUと炭酸マグネシウム(神島化学工業製金星)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例78と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

また、分散液組成物の白色度についても、UUと炭酸マグネシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例78と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

- 25    [実施例101]

実施例79において、UUとリン酸マグネシウム(和光純薬工業 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例79と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 30    また、分散液組成物の白色度についても、UUとリン酸マグネシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例79と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例102]

- 35    実施例80において、UUと水酸化マグネシウム(和光純薬工業 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例80と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 40    また、分散液組成物の白色度についても、UUと水酸化マグネシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例80と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例103]

実施例81において、UUと酸化アルミニウム(STREM CHEMICALS 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例81と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 45    また、分散液組成物の白色度についても、UUと酸化アルミニウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例81と同一方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例104]

実施例82において、UUとケイ酸カルシウム(和光純薬工業 試薬)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例82と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 5     また、分散液組成物の白色度についても、UUとケイ酸カルシウムの混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例82と同一の方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例105]

- 10    実施例83において、UUとタルク ミクロエース P-4(日本タルク製)の混合分散液を共熱処理しなかった以外は実施例83と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

- 15    また、分散液組成物の白色度についても、UUとタルク ミクロエース P-4 の混合分散液を共熱処理せずに調製した以外は実施例83と同一の方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

## [実施例106]

- 20    実施例84において用いた分散液調製例13で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共粉砕分散液を共熱処理しなかった以外は実施例84と同一の方法で分散液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。

また、分散液組成物の白色度についても、分散液調製例13で調製したUUとケイ酸マグネシウムの共粉砕分散液を共熱処理しなかった以外は実施例84と同一の方法で分散液組成物の白色度測定を行った。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表4にまとめて示した。

- 25    [比較例3]

- 分散液調製例1で調製したODB2を15部、分散液調製例2で調製したUU分散液を15部、分散液調製例3で調製したD-8を15部、分散液調製例11-2で調製したBONを30部、分散液調製例12で調製した炭酸カルシウムを20部、さらにステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリNZ-7-30)が10部、さらにポリビニルアルコール(クラレ製ポパールPVA 110を15%水溶液に調整して使用した)を10部の割合になるように配合し、攪拌混合して塗工液を得た。

この塗工液を50g/m<sup>2</sup>の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、0.40g/m<sup>2</sup>であった。

- 35    感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については、UU分散液として、分散液調製例10-1のかわりに分散液調製例2の非加熱処理UU分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

## [比較例4]

- 40    比較例3において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例4の40%BPA分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例4の40%BPA分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

## [比較例5]

比較例3において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例5の40%BPS分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱



紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調整例5の40%BPS分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

[比較例6]

比較例3において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例6の40%2,4'-BPS分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製3の40%D-8分散液を、分散液調製例6の40%2,4'-BPS分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

[比較例7]

比較例3において用いた分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例7の40%TGSA分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても同様に分散液調製例3の40%D-8分散液を、分散液調製例7の40%TGSA分散液に替えた以外は、比較例3と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

[比較例8]

実施例66において、UUをメトローズ(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製)とデモールT( $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製)を混合した分散剤に分散したのみで、UU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合せず、かつ熱処理せずにUU分散液を調製した。この非熱処理UU分散液を実施例60と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、UU分散液として、UUをメトローズ(Metolose)60SH03とデモールTを混合した分散剤に分散したのみで、UU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合せず、かつ熱処理していないUU分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

[比較例9]

実施例67において、UUをメトローズ(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業製)とデモールEP(ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、花王製)を混合した分散剤に分散したのみで、UU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合せず、かつ熱処理せずにUU分散液を調製した。この非熱処理UU分散液を実施例60と同一の方法で配合して塗工液を調製して感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、UU分散液として、UUをメトローズ(Metolose)60SH03とデモールEPを混合した分散剤に分散したのみで、UU分散液とケイ酸マグネシウム分散液を混合せず、かつ熱処理していないUU分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙の耐湿地肌被り性の評価、分散液組成物の白色度については実施例60と同一の方法で評価した。評価結果は表4にまとめて示した。

[比較例10]

実施例71において、ケイ酸マグネシウム分散液は用いず、UU分散液として、分散液調製例2で調製したUUの非熱処理分散液を用いた以外は同一の方法で塗工液を調製し

て感熱紙を作製し、その耐湿地肌被り性の評価を行った。

また、分散液組成物の作製および白色度測定は、UU分散液として、分散液調製例2で調製したUUの非熱処理分散液を用いた以外は実施例71と同一手順で行った。

感熱紙評価結果及び白色度の測定結果は表4にまとめて示した。

# 5 [比較例11]

- 実施例60の分散液調製例10-1の分散液調製時に、40%UU分散液600gに対して混合した20%ケイ酸マグネシウム分散液を840g(UU固形分量/ケイ酸マグネシウム固形分量=100/70)とした以外は、実施例60と同一方法で塗工液を調製し、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。分散液組成物の白色度の測定についても、分散液調製例10-1の分散液調製時にUU固形分量/ケイ酸マグネシウム固形分量=100/70とした上記の共熱処理分散液を用いた以外は実施例60と同一の方法で行った。無機塩の添加量が過剰であるため印字感度×、耐湿地肌被り性△と低下傾向を示した。しかし分散液組成物の白色度は○であった。結果は表4にまとめて示した。

# 15 【表4-1】

	(a) 成分の分散液		(b) 成分の分散液		(c) 成分の分散液	
	成分	分散剤	成分	分散剤	成分	分散剤
実施例 60	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 61	UU	L3266	同上	L3266	BPA	L3266
実施例 62	UU	L3266	同上	L3266	BPS	L3266
実施例 63	UU	L3266	同上	L3266	2,4'-BPS	L3266
実施例 64	UU	L3266	同上	L3266	TGSA	L3266
実施例 65	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 66	UU	60SH/T	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 67	UU	60SH/EP	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 68	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 69	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 70	UU	L3266	同上	L3266	BPA	L3266
実施例 71	UU	L3266	同上	L3266	POB	L3266
実施例 72	UU	L3266	F-85	L3266	D-8	L3266
実施例 73	UU	L3266	DH48	L3266	D-8	L3266
実施例 74	UU	L3266	TiO <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 75	UU	L3266	CaCO <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 76	UU	L3266	CaSO <sub>4</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 77	UU	L3266	MgO	L3266	D-8	L3266
実施例 78	UU	L3266	MgCO <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 79	UU	L3266	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 80	UU	L3266	Mg(OH) <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 81	UU	L3266	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 82	UU	L3266	ケイ酸カルシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 83	UU	L3266	タルク P-4	L3266	D-8	L3266
実施例 84	UU とケイ酸マグネシウムを L3266 を分散剤として共粉碎				D-8	L3266

実施例 85	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム 対 UU5%	L3266	D-8	L3266
実施例 86	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム 対 UU45%	L3266	D-8	L3266
実施例 87	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 88	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 89	UU	L3266	同上	L3266	BPA	L3266
実施例 90	UU	L3266	同上	L3266	BPS	L3266
実施例 91	UU	L3266	同上	L3266	2,4'-BPS	L3266
実施例 92	UU	L3266	同上	L3266	TGSA	L3266
実施例 93	UU	60SH/T	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 94	UU	60SH/EP	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 95	UU	L3266	同上	L3266	POB	L3266
実施例 96	UU	L3266	TiO <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 97	UU	L3266	CaCO <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 98	UU	L3266	CaSO <sub>4</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 99	UU	L3266	MgO	L3266	D-8	L3266
実施例 100	UU	L3266	MgCO <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 101	UU	L3266	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 102	UU	L3266	Mg(OH) <sub>2</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 103	UU	L3266	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L3266	D-8	L3266
実施例 104	UU	L3266	ケイ酸カルシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 105	UU	L3266	タルク P-4	L3266	D-8	L3266
実施例 106	UU とケイ酸マグネシウムを L3266 分散剤で共粉碎				D-8	L3266
比較例 3	UU	L3266	なし	—	D-8	L3266
比較例 4	UU	L3266	なし	—	BPA	L3266
比較例 5	UU	L3266	なし	—	BPS	L3266
比較例 6	UU	L3266	なし	—	2,4'-BPS	L3266
比較例 7	UU	L3266	なし	—	TGSA	L3266
比較例 8	UU	60SH/T	なし	—	D-8	L3266
比較例 9	UU	60SH/EP	なし	—	D-8	L3266
比較例 10	UU	L3266	なし	—	POB	L3266
比較例 11	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム 対 UU70%	L3266	D-8	L3266

【表 4—2】

	顔色剤フレント <sup>+</sup> 比	各分散液の熱処理	印字 感度 <sup>2)</sup>	耐湿 地 肌被 り 性 <sup>3)</sup>	分散液 組成物の 白色度 <sup>4)</sup>
--	---------------------------	----------	------------------------	---------------------------------------	----------------------------------

	成分 (a) / 成分 (c) (固形分比)	熱 処 理 した 分 散 液 成分 1)	熱 処 理 温 度 [°C]	熱 処 理 時 間 [h]	評 価	評 価	評 価
実施例 60	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 61	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	△
実施例 62	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 63	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 64	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 65	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 66	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 67	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 68	3 / 7	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 69	7 / 3	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 70	3 / 7	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 71	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 72	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 73	5 / 5	(a) + (b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 74	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	△	△
実施例 75	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 76	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	△	△
実施例 77	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 78	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 79	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 80	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 81	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	△	△
実施例 82	5 / 5	(a) + (b)	70°C	6h	○	○	○

実施例 83	5 / 5	(a) + (b)	70℃	6h	○	○	○
実施例 84	5 / 5	(a) + (b)、 共粉碎	60℃	48h	○	○	○
実施例 85	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48h	○	△	△
実施例 86	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48h	△	△	○
実施例 87	5 / 5	(a)	60℃	48h	○	△	△
実施例 88	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 89	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 90	5 / 5	なし	—	—	△	×	×
実施例 91	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 92	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 93	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 94	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 95	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 96	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 97	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 98	5 / 5	なし	—	—	△	×	×
実施例 99	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 100	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 101	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 102	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 103	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 104	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 105	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
実施例 106	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 3	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 4	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 5	5 / 5	なし	—	—	△	×	×
比較例 6	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 7	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 8	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 9	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 10	5 / 5	なし	—	—	○	×	×
比較例 11	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48 h	×	△	○

## 評価法と評価基準

1) 各成分の分散液を単独で熱処理した場合の表記 : 、で区切って表記 例)  
(a)、(b)

5 各成分の分散液を混合して熱処理した場合の表記 : + でつないで表記 例)  
(a) + (b)

2) 印字感度 印字エネルギー 0.5 1 mj/dot で発色させたときの画像の光学  
濃度

○ : 光学濃度値 1.0 以上、

10 △ : 光学濃度値 0.9 以上 1.0 未満、

×：光学濃度値 0.9未満

3) 感熱記録紙の耐湿試験(40℃×90%RH雰囲気下に24時間放置)前後の未印字部(地肌)の白色度(W)を測定し、

その変化量(ΔW)から耐湿地肌性の改良効果を評価した。

- 5      ○：耐湿被り性改良効果顕著(ΔWが5以下)  
         △：耐湿被り性改良効果あり(ΔWが5より大10以下)  
         ×：耐湿被り性改良効果小さい(ΔWが10より大20以下)  
         ××：耐湿被り性改良効果なし(ΔWが20より大)

4) 加速試験前後の分散液の白色度(W)を測定し、その変化量(ΔW)から着色抑制剤の性能を評価した。

- 10      ○：白色度低下抑制効果顕著(ΔWが7以下)  
         △：白色度低下抑制効果あり(ΔWが7より大15以下)  
         ×：白色度低下抑制効果小さい(ΔWが15より大25以下)  
         ××：白色度低下抑制効果なし(ΔWが25より大)

15      5) 60SH/T：マトロス<sup>®</sup> 60SH03 とデ<sup>®</sup>モル T を固形分比1/1で併用

6) 60SH/EP：マトロス<sup>®</sup> 60SH03 とデ<sup>®</sup>モル EP を固形分比1/1で併用

#### [実施例107]

20      実施例60で用いた分散液調製例10-1の共熱処理温度を40℃、共熱処理時間を168hとして共熱処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙評価結果及び白色度の測定結果は表5(表5-1と表5-2)にまとめて示した。

#### 25      [実施例108]

30      実施例60で用いた分散液調製例10-1の共熱処理温度を90℃、共熱処理時間を3hとして共熱処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙評価結果及び白色度の測定結果は表5にまとめて示した。感度が若干低下気味ではあるが、耐湿地肌被り性、分散液組成物の白色度は○であった。

#### [比較例12]

35      実施例60で用いた分散液調製例10-1の処理温度を30℃、処理時間を168hとして処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙評価結果及び白色度の測定結果は表5にまとめて示した。30℃の処理では、処理時間を延長しても、耐湿地肌被り性×、分散液組成物の白色度×であった。

#### [比較例13]

40      実施例60で用いた分散液調製例10-1の共熱処理温度を95℃、共熱処理時間を3hとして共熱処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度についても、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、白色度を測定した。感熱紙評価結果及び白色度の測定結果は表5にまとめて示した。95℃の熱処理  
 45      では、分散液組成物の白色度は良好であるが、感度低下が顕著であり、好ましくなかった。

【表 5 - 1】

	(a) 成分の分散液		(b) 成分の分散液		(c) 成分の分散液	
	成分	分散剤	成分	分散剤	成分	分散剤
実施例 60	UU	L3266	クイ酸マグネシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 65	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 107	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 108	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
比較例 12	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
比較例 13	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266

【表 5 - 2】

5

	顕色剤 プリント <sup>*</sup> 比	各分散液の熱処理			印字 感度 <sup>2)</sup>	耐湿 地 肌被 り 性 <sup>3)</sup>	分散液 組成物 の 白色度 <sup>4)</sup>
	成分 (a) / 成分 (c) (固形分比)	熱処理した 分散液成分 <sup>1)</sup>	熱処 理 温度 [°C]	熱処理 時間 [h]			
実施例 60	5 / 5	(a)+(b)	60°C	48h	○	○	○
実施例 65	5 / 5	(a)+(b)	70°C	6h	○	○	○
実施例 107	5 / 5	(a)+(b)	40°C	168h	○	○	○
実施例 108	5 / 5	(a)+(b)	90°C	3h	○~ △	○	○
比較例 12	5 / 5	(a)+(b)	30°C	168h	○	×	×
比較例 13	5 / 5	(a)+(b)	95°C	3h	×	○	○

## 評価法と評価基準

1) 各成分の分散液を単独で熱処理した場合の表記 : 、で区切って表記 例)  
(a)、(b)

10 各成分の分散液を混合して熱処理した場合の表記 : + でつないで表記 例)  
(a) + (b)

2) 印字感度 印字エネルギー 0.51mj/dot で発色させたときの画像の光学濃度

15 ○ : 光学濃度値 1.0 以上、  
△ : 光学濃度値 0.9 以上 1.0 未満、  
× : 光学濃度値 0.9 未満

3) 感熱記録紙の耐湿試験 (40°C × 90% RH 雰囲気下に 24 時間放置) 前後の未印字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良効果を評価した。

20 ○ : 耐湿被り性改良効果顕著 (ΔW が 5 以下)  
△ : 耐湿被り性改良効果あり (ΔW が 5 より大 10 以下)  
× : 耐湿被り性改良効果小さい (ΔW が 10 より大 20 以下)  
×× : 耐湿被り性改良効果なし (ΔW が 20 より大)

25 4) 加速試験前後の分散液の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から着色抑制剤の性能を評価した。

○ : 白色度低下抑制効果顕著 (ΔW が 7 以下)  
△ : 白色度低下抑制効果あり (ΔW が 7 より大 15 以下)

×：白色度低下抑制効果小さい（ΔWが15より大25以下）

××：白色度低下抑制効果なし（ΔWが25より大）

【実施例109】

- 5 実施例60で用いた共熱処理分散液を調製した以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、着色加速試験条件を50℃条件下で3hにして白色度を測定した。UU含有分散液組成物の熱処理温度・時間条件及び評価結果は表6（表6-1と表6-2）にまとめて示した。
- 10 着色加速条件が10℃上昇したにもかかわらず、分散液組成物の白色度は○で、十分な着色抑制効果が認められた。

【実施例110】

- 15 実施例67において、60℃で48h加熱処理したUU分散液のみを用いて分散液組成物を調製し、ケイ酸マグネシウム分散液を添加しなかった。それ以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、着色加速試験条件を40℃条件下で3h保存後白色度を測定した。評価結果は表6にまとめて示した。印字感度は○、耐湿地肌被りは○、分散液組成物の白色度は○で、十分な着色抑制効果が認められた。

20 【実施例111】

- 25 実施例67において、60℃で48h加熱処理したUU分散液のみを用いて分散液組成物を調製し、ケイ酸マグネシウム分散液を添加しなかった。それ以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、着色加速試験条件を50℃条件下で3h保存後白色度を測定した。評価結果は表6にまとめて示した。印字感度は○、耐湿地肌被りは○、分散液組成物の白色度は△で、着色加速条件が10℃上昇したために、分散液組成物の白色度に若干の低下が認められた。

【実施例112】

- 30 実施例66において、60℃で48h加熱処理したUU分散液のみを用いて分散液組成物を調製し、ケイ酸マグネシウム分散液を添加しなかった。それ以外は実施例60と同一の方法で配合して塗工液の調製を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価を行った。また、分散液組成物の白色度については、実施例60と同一の方法で分散液組成物を調製して評価試料とし、着色加速試験条件を40℃条件下で3h保存後白色度を測定した。評価結果は表6にまとめて示した。印字感度は○、耐湿地肌被りは△、分散液組成物の白色度は△であった。
- 35

【表6-1】

	(a) 成分の分散液		(b) 成分の分散液		(c) 成分の分散液	
	成分	分散剤	成分	分散剤	成分	分散剤
実施例 60	UU	L3266	ケイ酸マグネシウム	L3266	D-8	L3266
実施例 109	UU	L3266	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 67	UU	60SH/EP	同上	L3266	D-8	L3266
実施例 110	UU	60SH/EP	なし	—	D-8	L3266
実施例 111	UU	60SH/EP	なし	—	D-8	L3266
実施例 112	UU	60SH/T	なし	—	D-8	L3266
比較例 9	UU	60SH/EP	なし	—	D-8	L3266



【表 6 - 2】

	顔色剤 プレート比	各分散液の熱処理			印 字 感 度 <sup>2)</sup>	耐湿 地肌 被り 性 <sup>3)</sup>	分散液組成物白 色度経時変化の 評価	
	成分 (a) / 成分 (c) (固形分比)	熱処理 した 分散液 成分 <sup>1)</sup>	熱処 理 温度 [℃]	熱処 理 時間 [h]			保 存 温 度 保 存 時 間	白 色 度 評 価
実施例 60	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48h	○	○	40℃, 3h	○
実施例 109	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48h	○	○	50℃, 3h	○
実施例 67	5 / 5	(a) + (b)	60℃	48h	○	○	40℃, 3h	○
実施例 110	5 / 5	(a)	60℃	48h	○	○	40℃, 3h	○
実施例 111	5 / 5	(a)	60℃	48h	○	○	50℃, 3h	△
実施例 112	5 / 5	(a)	60℃	48h	○	△	40℃, 3h	△
比較例 9	5 / 5	なし	—	—	○	××	40℃, 3h	××

## 5 評価法と評価基準

1) 各成分の分散液を単独で熱処理した場合の表記 : 、で区切って表記 例)  
(a)、(b)

各成分の分散液を混合して熱処理した場合の表記 : + でつないで表記 例)  
(a) + (b)

## 10 2) 印字感度 印字エネルギー 0.51mj/dot で発色させたときの画像の光学濃度

○ : 光学濃度値 1.0 以上、

△ : 光学濃度値 0.9 以上 1.0 未満、

× : 光学濃度値 0.9 未満

## 15 3) 感熱記録紙の耐湿試験 (40℃×90%RH 雰囲気下に 24 時間放置) 前後の未印字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良効果を評価した。

○ : 耐湿被り性改良効果顕著 (ΔW が 5 以下)

△ : 耐湿被り性改良効果あり (ΔW が 5 より大 10 以下)

## 20 × : 耐湿被り性改良効果小さい (ΔW が 10 より大 20 以下)

×× : 耐湿被り性改良効果なし (ΔW が 20 より大)

4) 加速試験前後の分散液の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から着色抑制剤の性能を評価した。

○ : 白色度低下抑制効果顕著 (ΔW が 7 以下)

## 25 △ : 白色度低下抑制効果あり (ΔW が 7 より大 15 以下)

× : 白色度低下抑制効果小さい (ΔW が 15 より大 25 以下)

×× : 白色度低下抑制効果なし (ΔW が 25 より大)

5) 60SH/T : モトース 60SH03 とデモール T を固形分比 1 / 1 で併用

6) 60SH/EP : モトース 60SH03 とデモール EP を固形分比 1 / 1 で併用

30

## [実施例113]

顔色剤UU 52.5g、固形分5.38%のメトローズ(Metolose)60SH03(ヒドロキシプロピリメチルセルロース、信越化学工業製)48.75g、固形分5.38%のデモール(Demol)T( $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製)48.75g及びガラスビーズ( $\phi$ 0.6mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co., Ltd)社製)で粉碎・分散して固形分38.5%のUU分散体を140g得た。このUU分散体は、200mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が60℃になるように維持し、スリーワンモーターを用い250rpmで12時間攪拌することにより加熱処理を行った。熱処理後のUU分散体の平均粒径は0.46 $\mu$ mであった。

また、染料の3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン(以下ODB2と記述)52.5g、固形分5.38%のゴーセラン(Gohseran)L3266(スルホン酸変性PVA、日本合成化学製)水溶液97.5g及びガラスビーズ( $\phi$ 0.6mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co., Ltd)社製)で粉碎・分散して固形分38.5%のODB2分散体を得た。このODB2分散体は、200mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が40℃になるように維持し、スリーワンモーターを用い250rpmで24時間攪拌することにより加熱処理を行った。熱処理後のODB2分散体の平均粒径は0.49 $\mu$ mであった。

また、増感剤ジフェニルスルホン(以下DPと記述)52.5g、固形分5.38%のゴーセラン(Gohseran)L3266(スルホン酸変性PVA、日本合成化学製)水溶液97.5g及びガラスビーズ( $\phi$ 0.6mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグラインダー(アイメックス(AIMEX Co., Ltd)社製)で粉碎・分散して固形分38.5%のDP分散体を得た。このとき得られたDP分散体の平均粒径は0.60 $\mu$ mであった。

また、炭酸カルシウム10gを水30gと混合してスターラーで攪拌分散して、分散体を得た。

感熱紙の耐湿地肌被り性の評価は、以下のような手順で行った。

これらの分散体を上記UU分散体の乾燥固形分30重量部、ODB2分散体の乾燥固形分15重量部、DP分散体の乾燥固形分30重量部、炭酸カルシウム分散体の乾燥固形分20重量部、さらに固形分濃度16重量%のステアリン酸亜鉛分散体の乾燥固形分10重量部、さらに15重量%ポリビニルアルコールの乾燥固形分10重量部の割合(乾体基準)で攪拌混合して塗工液を得た。

この塗工液を50g/m<sup>2</sup>の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、0.40g/m<sup>2</sup>であった。

こうして作製した感熱紙に印可重圧24Vパルス幅1.5msecで印字し、40℃×90%RH雰囲気下に24時間放置後の地肌白色度を測定することにより耐湿地肌の被り性を評価した。白色度変化( $\Delta W$ )の評価結果は○であった。

また、分散体組成物の白色度については以下のような手順で評価した。

ODB2分散体を10%(ODB2の重量%)に希釈し、UU分散体は20%(UUの重量%)に希釈して、2つの混合分散液中の含有重量比がODB2/UU=1/2になるように混合して評価試料を調製した。この白色度を測定後、40℃で3時間放置し、再度白色度を測定し、熱処理前後の白色度の差( $\Delta$ 白色度)を算出した。分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7(表7-1と表7-2)に示した。

## [実施例114]

実施例113において、UUの分散体作製時に分散剤としてメトローズ(Metolose)60SH03のかわりにデモール(Demol)SSL(特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、花王製)水溶液48.75gを用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行った。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.49 $\mu$ mであった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例115]

実施例113において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のメトロース (Metolose) 60SH03水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行った。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例116]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のデモール (Demol) T水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例117]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のデモール (Demol) EP (特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、花王製) 水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例118]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のHPC-L (ヒドロキシプロピルセルロース、日本曹達製) 水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.46  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例119]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のセロゲン (Cellogen) 6A (カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、第一工業製薬製) 水溶液97.5gを単独で用い、UU分散体の熱処理を50℃で24h行なった以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.48  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例120]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のクラレポバール (Kuraray Poval) PVA-103 (完全鹼化タイプ、重合度 300、クラレ製) 水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.46  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例121]

実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%の界面活性剤DKSディスコート (Discoat) N-14 (特殊ポリカルボン酸NH<sub>4</sub>塩、第一工業製薬製) 水溶液97.5gを単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

## [実施例122]

実施例113において、増感剤をDPのかわりにBONを用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたBON分散体の平均粒径は0.50  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散

液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例123]

- 5 実施例113において、増感剤をDPのかわりにHS3520を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたHS3520分散体の平均粒径は0.53  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例124]

- 10 実施例113において、増感剤をDPのかわりにパラベンジルピフェニル(以下PBBPと記述)を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたPBBP分散体の平均粒径は0.51  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例125]

- 15 実施例113において、染料をODB2のかわりに3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下ODBと記述)を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたODB分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例126]

- 20 実施例113において、染料をODB2のかわりに3-イソアミルエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下S205と記述)を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたS205分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は△、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

- 25 [実施例127]

- 30 実施例113において、染料をODB2のかわりに3-エチル-p-トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下ETACと記述)を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたETAC分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は△、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例128]

- 35 実施例113において、染料をODB2のかわりに3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロ)-アニリノフルオラン(以下TG21と記述)を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたTG21分散体の平均粒径は0.48  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例129]

- 40 実施例113において、UUの分散体作製時に分散剤としてメトロース(Metolose)60S H03のかわりにゴーセラン(Gohseran)L3266(スルホン酸変性PVA、日本合成化学製)水溶液48.75gを用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.49  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例130]

- 45 実施例113において、UUの分散体作製時に分散剤としてデモール(Demol)TのかわりにDKSディスコート(Discoat)N-14(特殊ポリカルボン酸アンモニウム塩、第一工業製薬製)水溶液48.75gを用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.49  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例131]

- 実施例115において、UUの分散体作製時に分散剤として固形分5.38%のメトロース (Metolose) SM15 (メチルセルロース、信越化学工業製) 水溶液97.5gを単独で用い、UU分散体の熱処理を50℃で24h行なった以外は同一の方法でブンサン体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.47  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[実施例132]

- 実施例113において、染料をODB2のかわりに3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (以下BLACK305と記述) を用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたBLACK305分散体の平均粒径は0.49  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は○であった。結果はまとめて表7に示した。

[比較例14]

- 実施例113において、UUの分散体を加熱処理しなかった以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.46  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[比較例15]

- 実施例114において、UUの分散体を加熱処理しなかった以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.49  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は△、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

[比較例16]

- 実施例117において、UUの分散体を加熱処理しなかった以外は同一の方法で分散体の調製を行い感熱紙性能、分散体組成物の白色度評価を行なった。このとき得られたUU分散体の平均粒径は0.48  $\mu\text{m}$ であった。耐湿地肌被り性の評価結果は○、分散液組成物の白色度の評価結果は△であった。結果はまとめて表7に示した。

### 30 【表7-1】

	(a) 成分の分散液		(c) 成分の分散液			
	成分	分散剤	熱処理温度[℃]	熱処理時間[h]	成分	分散剤
実施例 113	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 114	UU	SSL/T	60℃	12h	なし	—
実施例 115	UU	60SH	60℃	12h	なし	—
実施例 116	UU	デモール T	60℃	12h	なし	—
実施例 117	UU	デモール EP	60℃	12h	なし	—
実施例 118	UU	HPC-L	60℃	12h	なし	—
実施例 119	UU	セロゲン 6A	50℃	24h	なし	—
実施例 120	UU	PVA103	60℃	12h	なし	—
実施例 121	UU	N14	60℃	12h	なし	—
実施例 122	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 123	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 124	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 125	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 126	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 127	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—

実施例 128	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
実施例 129	UU	L3266/SSL	60℃	12h	なし	—
実施例 130	UU	60SH/N14	60℃	12h	なし	—
実施例 131	UU	SM15	50℃	24h	なし	—
実施例 132	UU	60SH/T	60℃	12h	なし	—
比較例 14	UU	60SH/T	—	—	なし	—
比較例 15	UU	SSL/T	—	—	なし	—
比較例 16	UU	デモール EP	—	—	なし	—

【表 7 - 2】

	顔色剤 ブレンド比	染料分散液			増感剤	耐湿地 肌被り 性 <sup>3)</sup>	分散液 組成物 の 白色度 <sup>4)</sup>
	成分 (a) / 成分 (c) (固形分比)	成分	分散 剤	分散液の 熱処理		評価	評価
実施例 113	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 114	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 115	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 116	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 117	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 118	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	△
実施例 119	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	○
実施例 120	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	△
実施例 121	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	DP	○	△
実施例 122	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	BON	○	○
実施例 123	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	HS35 20	○	○
実施例 124	なし	ODB2	L3266	40℃ × 24h	PBBP	○	○
実施例 125	なし	ODB	L3266	40℃ × 24h	DP	○	△
実施例 126	なし	S205	L3266	40℃ × 24h	DP	△	△
実施例 127	なし	ETAC	L3266	40℃ × 24h	DP	△	△

実施例 128	なし	TG21	L3266	40℃× 24h	DP	○	△
実施例 129	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	○	△
実施例 130	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	○	○
実施例 131	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	○	○
実施例 132	なし	BLAC K 3 0 5	L3266	40℃× 24h	DP	○	○
比較例 14	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	○	△
比較例 15	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	△	△
比較例 16	なし	ODB2	L3266	40℃× 24h	DP	○	△

## 評価法と評価基準

1) 各成分の分散液を単独で熱処理した場合の表記 : 、で区切って表記 例)  
(a)、(b)

5 各成分の分散液を混合して熱処理した場合の表記 : +でつないで表記 例)  
(a) + (b)

2) 印字感度 印字エネルギー 0.51mj/dot で発色させたときの画像の光学  
濃度

○ : 光学濃度値 1.0 以上、  
△ : 光学濃度値 0.9 以上 1.0 未満、  
× : 光学濃度値 0.9 未満

3) 感熱記録紙の耐湿試験 (40℃×90%RH 雰囲気下に 24 時間放置) 前後  
の未印字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、

その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良効果を評価した。

○ : 耐湿被り性改良効果顕著 (ΔW が 5 以下)  
△ : 耐湿被り性改良効果あり (ΔW が 5 より大 10 以下)  
× : 耐湿被り性改良効果小さい (ΔW が 10 より大 20 以下)  
×× : 耐湿被り性改良効果なし (ΔW が 20 より大)

4) 加速試験前後の分散液の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から着  
色抑制剤の性能を評価した。

○ : 白色度低下抑制効果顕著 (ΔW が 7 以下)  
△ : 白色度低下抑制効果あり (ΔW が 7 より大 15 以下)  
× : 白色度低下抑制効果小さい (ΔW が 15 より大 25 以下)  
×× : 白色度低下抑制効果なし (ΔW が 25 より大)

5) 60SH/T : メトース 60SH03 と テーモール T を固形分比 1 / 1 で併用

6) 60SH/EP : メトース 60SH03 と テーモール EP を固形分比 1 / 1 で併用

7) SSL/T : テーモール SSL と テーモール T を固形分比 1 / 1 で併用

8) L3266/SSL : L3266 と テーモール SSL を固形分比 1 / 1 で併用

9) 60SH/N14 : メトース 60SH03 と DKS ティスコート N14 を固形分比 1 / 1 で併用

## [比較例 17]

実施例 113 において、UU の分散体作製時に分散剤として固形分 5.38% のコータミン

(Quartamin) 24P (ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、花王製) 水溶液 97.5g を単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行おうとしたが、ODB2 分散体との混合の際に凝固し、良好な分散体組成物が得られなかった。

[比較例 18]

- 5 実施例 113 において、UU の分散体作製時に分散剤として固形分 5.38% のサニゾール (Sanizol) C (アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド、花王製) 水溶液 97.5g を単独で用いた以外は同一の方法で分散体の調製を行おうとしたが、ODB2 分散体との混合の際に凝固し、良好な分散体組成物が得られなかった。

## 10 産業上の利用可能性

本発明は、無色または淡色の染料前駆体及びウレアウレタン化合物を含有する塗工液の経時的白色度低下を改良するとともに、該塗工液を使用して作製した感熱記録材料の地肌被り、特に高湿度条件下での地肌被り(耐湿地肌被り)を改良できる、ウレアウレタン化

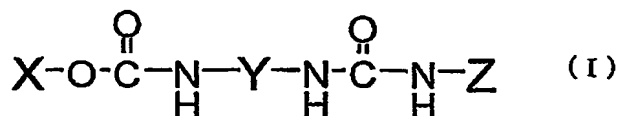
- 15 合物を含有する記録材料、特に感熱記録材料として好適である。



## 請求の範囲

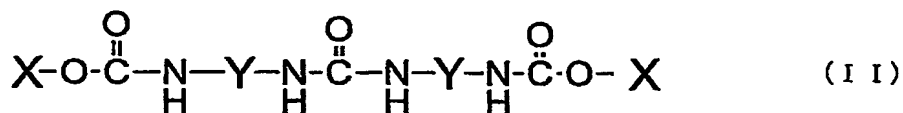
1. 同一分子内にウレア基とウレタン基をそれぞれ一個以上有する一種類以上のウレアウレタン化合物からなる成分 (a) を液状媒体に分散して、加熱処理を施した発色システム調製用組成物。

2. 前記 (a) 成分のウレアウレタン化合物が下記式 (I) ~ (VI) のいずれかで示されるもののうちの1種以上である請求項1に記載の組成物。

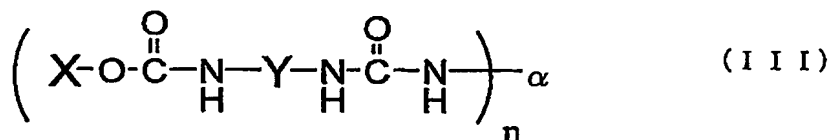


10

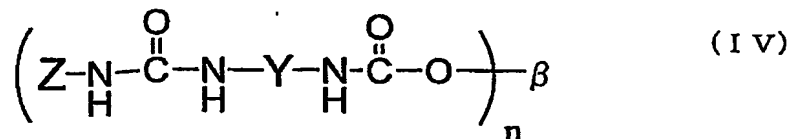
(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



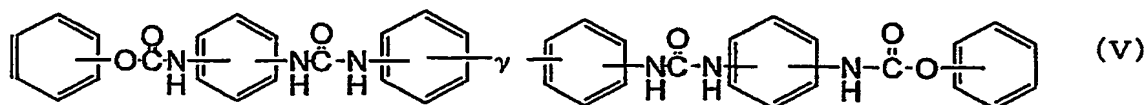
- 15 (ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



- 20 (ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、 $\alpha$ は2価以上の価数を有する残基を表し、nは2以上の整数を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)

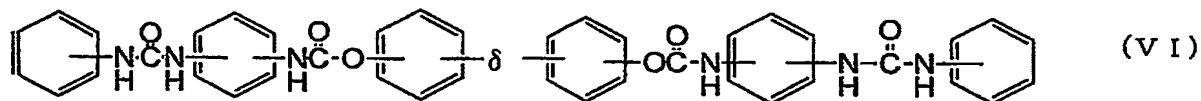
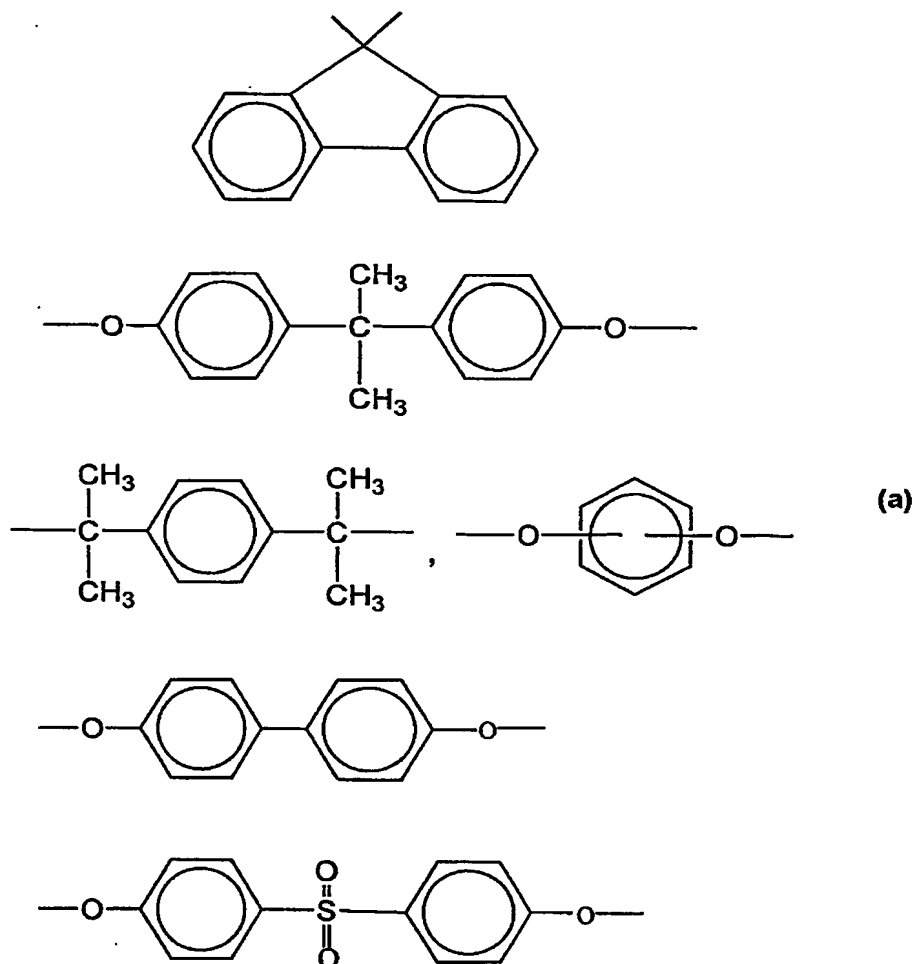


- 25 (ここにZ、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、 $\beta$ は2価以上の価数を有する残基を表し、nは2以上の整数を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良く、また、各残基は置換基を有していても良い。 $\gamma$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、下記式(a)のいずれか、又は直接結合を示し、 $n$ は1または2である。)

5

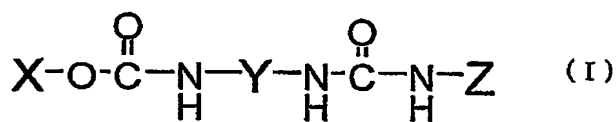


- 10 (ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良く、また、各残基は置換基を有していても良い。 $\delta$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は、直接結合を示し、ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素原子数1乃至20のアルキル基を表し、 $n$ は1または2である。)

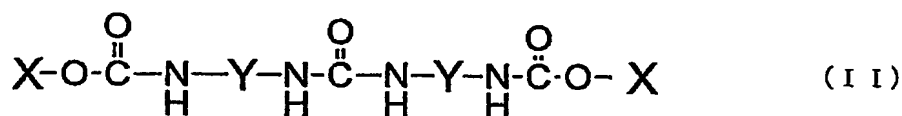
15

3. 前記 (a) 成分のウレアウレタン化合物を液状媒体に分散し、 $40^\circ\text{C}$ 以上で加熱して得られうる分散液を含有する請求項1または請求項2に記載の組成物。

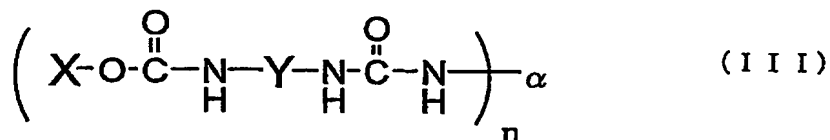
4. 同一分子内にウレア基とウレタン基をそれぞれ一個以上有する一種類以上のウレアウレタン化合物からなる成分 (a) および、(b) 着色抑制剤成分としてケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、アセト酢酸誘導体から選ばれる 1 種類以上の化合物を液状媒体に分散した分散液を含有する発色システム調製用組成物。
5. すくなくとも前記 (a) 成分及び前記 (b) 成分のいずれか一方が、加熱処理を施して得られうる請求項 4 に記載の組成物。
- 10 6. 前記 (a) 成分のウレアウレタン化合物が、下記式 (I) ~ (VI) のいずれかで示されるもののうちの 1 種以上である請求項 4 に記載の組成物。



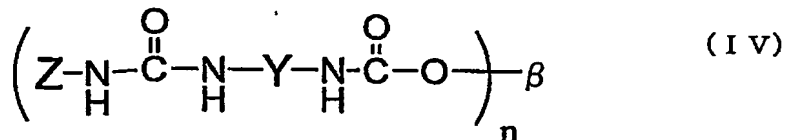
- 15 (ここに X、Y、Z は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



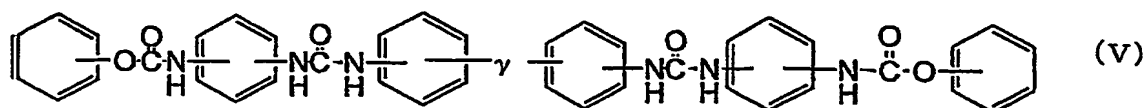
- 20 (ここに X、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



- 25 (ここに X、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、 $\alpha$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)

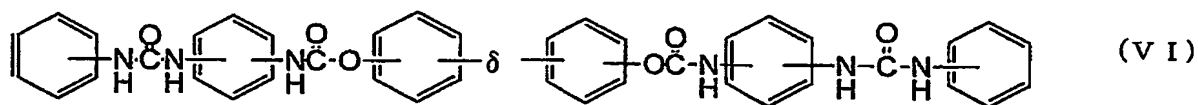
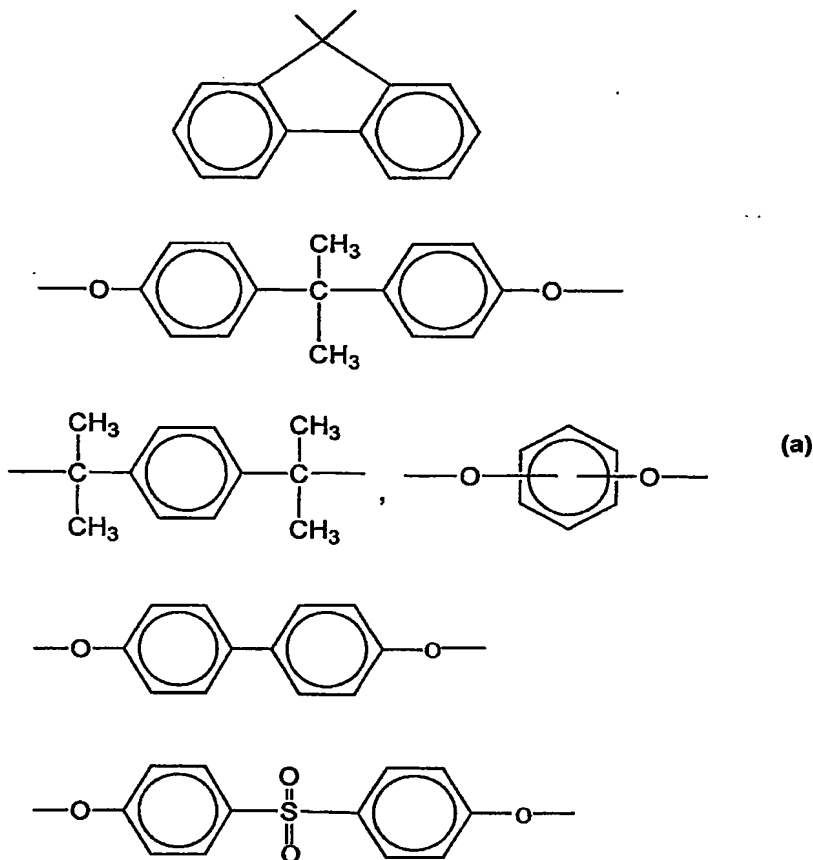


- 30 (ここに Z、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表し、 $\beta$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表し、また、各残基は置換基を有していても良い。)



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良く、また、各残基は置換基を有していても良い。

$\gamma$  は  $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、下記式 (a) のいずれか、又は直接結合を示し、 $n$  は 1 または 2 である。)



- 10 (ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良く、また、各残基は置換基を有していても良い。  
 $\delta$  は  $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$  のいずれか又は、直接結合を示し、ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基を表し、 $n$  は 1 または 2 である。)

15

7. 前記 (b) 成分の着色抑制剤がケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム

- ム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、
- 5 トリス(2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、アセト酢酸アニライド、アセト酢酸*m*-キシリダイドから選ばれる一種以上である請求項4から請求項6のいずれかの1項に記載の組成物。
8. (c) 酸性顕色剤成分として、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体又はその金属塩化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩化合物、N, N-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体から選ばれる1種以上の化合物をさらに含有する請求項1から請求項7のいずれかの1項に記載の組成物。
- 10
9. 前記(c) 酸性顕色剤成分のフェノール誘導体が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルから選ばれる1種以上である請求項8に記載の組成物。
- 15
- 20
10. 前記(a) 成分のウレアウレタン化合物を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液を含有する請求項4から請求項9のいずれかの1項に記載の組成物。
- 25
11. 前記(b) 着色抑制剤成分を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液を含有する請求項4から請求項10のいずれかの1項に記載の組成物。
- 30
12. 前記(a) 成分のウレアウレタン化合物を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液、および(b) 着色抑制剤成分を液状媒体に分散し、40℃以上で加熱して得られうる分散液を含有する請求項4から請求項11のいずれかの1項に記載の組成物。
- 35
13. 前記(b) 着色抑制剤成分の量が(a) ウレアウレタン化合物成分100質量部に対し1質量部以上50質量部未満である請求項4から請求項12のいずれかの1項に記載の組成物。
- 40
14. 前記(a)ウレアウレタン化合物成分および/または(b)着色抑制剤成分を分散する際、非イオン性の水溶性高分子化合物、陰イオン性の水溶性高分子化合物、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種類以上の分散剤を用いて分散させる請求項1から請求項13のいずれかの1項に記載の組成物。
- 45
15. 前記(a)ウレアウレタン化合物成分および/または(b)着色抑制剤成分を分散する際、ポリビニルアルコール誘導体とセルロース誘導体から選ばれる非イオン性または陰イオン性の水溶性高分子化合物および陰イオン性界面活性剤から選ばれる1種類以上分散剤を用いて分散させる請求項14に記載の組成物。

16. 前記ポリビニルアルコール誘導体が、スルホン酸変性ポリビニルアルコールであり、前記セルロース誘導体がヒドロキシプロピルメチルセルロースであり、前記陰イオン性界面活性剤が $\beta$ ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の金属塩とポリカルボン酸誘導体型界面活性剤から選ばれる1種類以上である請求項15に記載の組成物。

5

17. 請求項1から請求項16のいずれかの1項に記載の組成物を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料。

18. 前記記録材料が感熱記録材料である請求項17記載の記録材料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2004/003437

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-143611 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text & EP 1116713 A1 & WO 00/14058 A1	1-18
A	JP 2002-283744 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 64-53892 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 March, 1989 (01.03.89), Full text (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 February, 2005 (16.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2004/003437

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-72026 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 March, 1994 (15.03.94), Full text (Family: none)	1-18



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-143611 A (旭化成工業株式会社) 2000.05.26, 全文 & EP 1116713 A1 & WO 00/14058 A1	1-18
A	JP 2002-283744 A (日本製紙株式会社) 2002.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 64-53892 A (富士写真フイルム株式会社) 1989.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.02.2005

国際調査報告の発送日

08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-72026 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-18